



Sandra Cristina Conde Monterroso Mendes **Eléctrodos de filme fino de mercúrio para análise de metais vestigiais – estudos de optimização, caracterização e modificação química com poli(4-estirenosulfonato de sódio)**



Sandra Cristina Conde Monterroso Mendes **Eléctrodos de filme fino de mercúrio para análise de metais vestigiais – estudos de optimização, caracterização e modificação química com poli(4-estirenosulfonado de sódio)**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Dra. Helena Maria Correia Seixas Carapuça, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor Fernando Manuel dos Santos Ramos, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Armando da Costa Duarte, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Christopher Michael Ashton Brett, Professor Associado com Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutor José Paulo Soares Pinheiro, Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve

Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Helena Maria Correia Seixas Carapuça, Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro (Orientadora)

agradecimentos

À minha supervisora, Doutora Helena Carapuça, por me ter proporcionado todas as condições necessárias à realização deste trabalho, pela transmissão dos seus vastos conhecimentos e pela sua amizade, disponibilidade, ajuda e presença, mesmo nos seus momentos mais difíceis...

Ao Prof. Dr. Armando Duarte pelo seu apoio, disponibilidade e pelo interesse mostrado no meu trabalho.

Ao Prof. Dr. João Simão pela sua prontidão em me esclarecer algumas dúvidas e pela sua simpatia.

Ao Eng. Augusto Lopes do Departamento da Cerâmica e do Vidro pela sua ajuda nas fotografias SEM.

Ao Prof. Dr. Celso Gomes e ao Dr. João Baptista Silva do Departamento de Geociências pelo apoio no microscópio óptico.

À Universidade de Aveiro pelo acolhimento e pela bolsa de Doutoramento que proporcionou a realização deste trabalho.

À Luciana Rocha pelo seu companheirismo e colaboração numa parte deste trabalho.

Aos meus colegas do grupo de Química Analítica Ambiental pelo companheirismo.

Aos meus amigos pela força que me deram desde o 1º dia do meu Doutoramento e pela amizade.

À Teresa Alexandra pelo apoio, amizade e por me ter incentivado bastante a aceitar este trabalho.

À Renata Sampaio pela força, apoio e amizade sempre demonstrada.

Aos meus irmãos e aos meus sogros pela presença, ajuda, apoio, amizade e pela paciência ao ouvirem falar em eléctrodos quimicamente modificados, vezes sem conta....

Aos meus pais e ao meu marido

resumo

No presente trabalho re-visitou-se a técnica electroanalítica de voltametria de redissolução anódica (ASV) aliada ao uso de eléctrodos de filme fino de mercúrio (TMFE) e de eléctrodos de filme fino de mercúrio revestidos com polímeros de troca iónica, principalmente para a determinação de metais vestigiais, mas também de compostos moleculares.

Foram avaliados os efeitos combinados do pH, do ião tiocianato e do potencial de deposição nas características de eléctrodos de filme de mercúrio depositados em superfícies de carbono vítreo. Foi avaliada a sensibilidade do método de voltametria de redissolução anódica para a determinação de chumbo com eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos in-situ e ex-situ. Provou-se que, em condições acídicas (pH 3,4) e com potenciais de deposição bastante negativos (-1,3 V) o ião tiocianato promove não só a formação do filme fino de mercúrio, no que diz respeito tanto à quantidade de mercúrio depositada como à velocidade de deposição de mercúrio, mas também o processo de remoção do filme fino de mercúrio. Para além disso, a metodologia usando o TMFE produzido in-situ em meio de tiocianato teve que ser re-formulada de forma a permitir a determinação simultânea de cobre e de chumbo em água do mar. O valor de concentração de tiocianato a usar teve que ser alterado para 0,05 mM.

Prepararam-se também eléctrodos de filme fino de mercúrio (TMFE) modificados com o poli(4-estirenosulfonado de sódio), PSS, para a determinação de metais vestigiais em águas estuarinas usando a voltametria de redissolução anódica aliada à voltametria de onda quadrada (ASV-SW). Demonstrou-se que a morfologia, a espessura e a capacidade de troca catiónica dos revestimentos de poli(4-estirenosulfonado de sódio) em carbono vítreo são particularmente favoráveis à incorporação de cátions metálicos, levando ao desenvolvimento de uma metodologia simples, reproduzível e bastante sensível para a determinação ASV-SW de metais vestigiais. Para além disso, a selectividade na permeabilidade dos revestimentos de PSS, baseado tanto em interacções electrostáticas como ao tamanho molecular levou a uma melhoria da capacidade de anti-bloqueio contra espécies tensioactivas relativamente ao TMFE.

Tomando partido das características do PSS, combinou-se a ele um polímero de troca aniónica, a poli-L-lisina (PLL) para preparar um novo TMFE modificado. Comprovou-se que a metodologia PLL/PSS-TMFE não traz aumentos em termos de sensibilidade analítica ao chumbo comparando com o TMFE usual, mas em termos de capacidade anti-bloqueio e de selectividade a tamanho molecular mostrou ser bastante eficiente.

abstract

In the present work the methodology anodic stripping voltammetry (ASV) was re-visited allied to the use of thin mercury film electrodes (TMFE) and thin mercury film electrodes chemically modified with ionic exchange polymers mostly for the determination of trace metals but also molecular compounds.

The combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential in the characteristics of thin mercury film electrodes plated on glassy carbon surfaces are evaluated. The sensitivity of the anodic stripping voltammetry (ASV) method for the determination of lead at in-situ and at ex-situ formed thin mercury films are also examined. It was proved that, in acidic solutions (pH 3.4) and fairly negative deposition potentials, e.g. -1.3 V, thiocyanate ion promotes not only the formation of the mercury film, in respect both to the amount of deposited mercury and to the mercury deposition rate, but also the process of the mercury film remotion. Furthermore, the ASV methodology using a TMFE in-situ plated in thiocyanate media was re-assessed in order to allow the simultaneous determination of copper and lead in seawater. The best value for the thiocyanate concentration was re-evaluated as 0.05 mM.

Thin mercury film electrodes coated with poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS-TMFE) were also prepared for the direct analysis of trace metals in estuarine waters by square-wave anodic stripping voltammetry (SW-ASV). The morphology, thickness and cation exchange ability of the poly(sodium 4-styrenesulfonate) coatings onto glassy carbon are particularly favourable for the incorporation of metal cations, allowing the development of a simple, reproducible and very sensitive methodology for the SW-ASV determinations of trace heavy metals. Furthermore, the permselectivity of the poly(sodium 4-styrenesulfonate) coatings, based both on electrostatic interaction and molecular size, leads to an improved anti-fouling ability against surfactant species.

Further, the PSS was combined with the anionic exchange polymer poly-L-lysine (PLL) to prepare a new chemically modified TMFE. It was proved that the methodology PLL/PSS-TMFE doesn't bring analytical sensibility improvements to lead(II), but concerning the anti-fouling ability against surfactant species and the permselectivity capacity, this new electrode showed to be very useful.

Objectivo da dissertação.....	1
--------------------------------------	----------

Capítulo 1

1. Voltametria de redissolução	3
1.1. Classificação das técnicas voltamétricas de redissolução	7
1.1.1. Voltametria de redissolução anódica	9
1.1.1.1. Vantagens da voltametria de redissolução anódica.....	11
1.1.1.2. Limitações da voltametria de redissolução anódica.....	12
1.1.1.2.1. Abrangência	12
1.1.1.2.2. Toxicidade	13
1.1.1.2.3. Formação de compostos inter-metálicos.....	13
1.1.1.2.4. Adsorção de tensioactivos	14
1.1.2. Voltametria de redissolução catódica	15
1.1.3. Voltametria de redissolução com acumulação adsorptiva.....	16
1.2. Eléctrodos de trabalho usados em voltametria de redissolução	17
1.2.1. Eléctrodo de carbono vítreo.....	21
1.2.1.1. Propriedades gerais.....	21
1.2.1.2. Características como eléctrodo de trabalho	23
1.3. Técnicas electroquímicas	25
1.3.1. Voltametria de varrimento linear	25
1.3.1.1. Corrente residual.....	28
1.3.2. Voltametria cíclica.....	30
1.3.3. Cronoamperometria	32
1.3.4. Voltametria de impulsos diferencial	35
1.3.5. Voltametria de onda quadrada.....	37
1.4. Apontamentos finais.....	40
1.5. Referências	41

Capítulo 2

2. Eléctrodos de filme de mercúrio.....	49
2.1. Tipos de eléctrodos de filme de mercúrio.....	49
2.2. Metodologias de produção dos eléctrodos de filme de mercúrio	51
2.3. Problemas associados ao uso dos eléctrodos de filme de mercúrio	53

2.4. Tentativas de melhoramento do desempenho dos eléctrodos de filme de mercúrio.....	55
2.5. Apontamentos finais.....	57
2.6. Referências	58

Capítulo 3

3. Eléctrodos quimicamente modificados	61
3.1. Características dos eléctrodos quimicamente modificados.....	62
3.2. Capacidade de pré-concentração dos eléctrodos quimicamente modificados.....	63
3.3. Utilização dos eléctrodos quimicamente modificados para a determinação de metais vestigiais	64
3.3.1 Eléctrodos de filme de mercúrio modificados com polímeros de troca iónica.....	66
3.4. Procedimentos de modificação química dos eléctrodos	70
3.4.1. Adsorção química.....	71
3.4.2. Ligação covalente.....	72
3.4.3. Compósitos	73
3.4.4. Filmes poliméricos.....	74
3.4.4.1. Processos de colocação de filmes poliméricos	75
3.4.4.1.1. Cobertura por imersão.....	75
3.4.4.1.2. Evaporação do solvente	76
3.4.4.1.3. Electrodeposição/Electropolimerização	77
3.5. Polímeros	77
3.5.1. Breve história dos polímeros	80
3.5.2. Polímeros iónicos usados no presente trabalho.....	82
3.5.2.1. Poli(4-estirenosulfonado de sódio) (PSS)	82
3.5.2.1.1. Estudos e aplicações realizadas com o PSS.....	85
3.5.2.2. Nafion.....	87
3.5.2.3. Poli-L-lisina	88
3.6. Apontamentos finais.....	89
3.7. Referências	90

Capítulo 4

4. Reagentes, equipamento e procedimento geral	101
4.1. Reagentes e soluções	101
4.2. Limpeza e material de vidro.....	103
4.3. Estudos electroquímicos	104
4.3.1. Instrumentação	104
4.3.2. Eléctrodos.....	105
4.3.3. Células electroquímicas.....	107
4.4. Procedimento geral	107
4.4.1. Preparação dos eléctrodos	107
4.4.1.1. Procedimentos de pré-tratamento do carbono vítreo	107
4.4.1.2. Preparação de eléctrodos de filme de mercúrio sobre carbono vítreo.....	108
4.4.1.3. Preparação de filmes poliméricos sobre carbono vítreo	110
4.4.2. Preparação das amostras	111
4.4.3. Voltametria de varrimento linear e voltametria cíclica	112
4.4.4. Voltametria de redissolução anódica.....	113
4.4.4.1. Eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos na presença de tiocianato.....	113
4.4.4.2. Eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados ...	115
4.4.5. Cronoamperometria	115
4.5. Determinações de DOC, pH e salinidade	117
4.6. Estudos microscópicos	117
4.7. Referências	118

Capítulo 5

5. Eléctrodos de filme fino de mercúrio depositado na presença do ião tiocianato	121
5.1. Produção <i>in-situ</i> de filmes de mercúrio.....	121
5.1.1. Procedimentos de remoção electroquímica do filme fino de mercúrio	122
5.1.1.1. Conclusões	128
5.1.2. Procedimentos de polimento e activação do carbono vítreo	128
5.1.2.1. Determinação da área superficial do carbono vítreo.....	131

5.1.2.2. Estado de activação electroquímica da superfície do carbono vítreo.....	133
5.1.2.3. Conclusões	134
5.1.3. Processo de deposição de mercúrio	134
5.1.3.1. Caracterização electroquímica dos filmes finos de mercúrio.....	135
5.1.3.2. Características analíticas dos filmes finos de mercúrio.....	138
5.1.3.3. Conclusões	141
5.1.4. Efeitos combinados de pH, do ião tiocianato e do potencial de acumulação.....	142
5.1.4.1. Medições da carga voltamétrica de mercúrio	142
5.1.4.2. Medições do pico de redissolução do chumbo	149
5.1.5. Determinação simultânea de cobre e chumbo em água do mar	152
5.1.5.1. Determinação da estequiometria do complexo tiocianato – Cu	154
5.1.5.2. Efeito da concentração do tiocianato no pico de Cu e Pb....	158
5.1.5.3. Validação do método TMFE <i>in-situ</i> para a determinação simultânea de Cu e Pb em água do mar	161
5.2. Produção <i>ex-situ</i> de filmes finos de mercúrio.....	165
5.3. Apontamentos finais.....	168
5.4. Referências	169

Capítulo 6

6. Eléctrodos de filme fino de mercúrio (TMFE) quimicamente modificados com poli(4-estirenosulfonado de sódio) (PSS)	173
6.1. Formação do filme fino de mercúrio através do revestimento com PSS	173
6.2. Estabilidade mecânica dos eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com filmes de PSS	176
6.3. Sensibilidade, repetibilidade e reprodutibilidade dos eléctrodos de filme fino de mercúrio revestidos com PSS em determinações ASV de chumbo.....	180
6.3.1. Sensibilidade ao chumbo.....	180
6.3.2. Repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados	182
6.4. Efeitos do pH e da concentração de mercúrio na formação do filme fino de mercúrio no eléctrodo de carbono vítreo revestido com PSS.....	184

6.4.1. Medições da carga voltamétrica de mercúrio	184
6.4.2. Medições do pico de redissolução do chumbo.....	185
6.5. Variação da concentração mássica superficial do depósito de PSS.....	186
6.5.1. Variação do volume da gota e do número de deposições sucessivas de PSS na superfície do eléctrodo de carbono vítreo	187
6.5.2. Variação da concentração em PSS da solução de revestimento	191
6.5.2.1. Capacidade de pré-concentração do PSS.....	192
6.5.2.2. Caracterização morfológica do filme de PSS.....	194
6.6. Propriedades de troca iónica e de selectividade ao tamanho molecular dos revestimentos com o PSS.....	196
6.7. Propriedades anti-bloqueio do filme fino de mercúrio revestido com PSS.....	199
6.8. Comparação entre os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com PSS e com Nafion.....	206
6.8.1. Sensibilidade e morfologia dos filme finos de mercúrio modificados com Nafion.....	206
6.8.2. Propriedades de troca iónica e de selectividade ao tamanho molecular dos revestimentos com o Nafion.....	211
6.8.3. Propriedades anti-bloqueio dos filme fino de mercúrio modificados com Nafion.....	214
6.9. Validação do método PSS-TMFE para a determinação de chumbo e cobre em água do mar.....	217
6.10. Apontamentos finais	220
6.11. Referências	222

Capítulo 7

7. Eléctrodos de filme fino de mercúrio (TMFE) quimicamente modificados com poly-L-lisina (PLL) e poli(4-estirenosulfonado de sódio) (PSS).....	225
7.1. Desempenho analítico do eléctrodo de filme fino de mercúrio revestido com PLL e PSS.....	225
7.1.1. Medições da carga voltamétrica de mercúrio para diferentes eléctrodos de PLL/PSS-TMFE	227
7.1.2. Medições do pico de redissolução do chumbo para diferentes eléctrodos de PLL/PSS-TMFE	228

7.1.3. Sensibilidade ao chumbo num eléctrodo ($54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$; $r_M = 1,3$) PLL/PSS-TMFE.....	231
7.1.4. Repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados	234
7.2. Propriedades de troca iónica e de selectividade a tamanho molecular dos revestimentos com PLL/PSS.....	237
7.3. Propriedades anti-bloqueio do filme fino de mercúrio revestido com PLL/PSS	241
7.4. Apontamentos finais.....	245
7.5. Referências	246

Capítulo 8

8. Aplicações analíticas 247

8.1. Eléctrodos de filme fino de mercúrio (TMFE) produzidos na presença do ião tiocianato.....	247
8.1.1. Determinação de quantidades vestigiais totais de chumbo e cobre em água do mar usando o TMFE <i>ex-situ</i>	247
8.2. Eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados quimicamente com PSS e com PLL/PSS.....	250
8.2.1. Determinação de quantidades vestigiais totais de chumbo e cobre em amostras estuarinas de diferentes salinidades usando o PSS-TMFE.....	250
8.2.2. Determinação directa de quantidades vestigiais de chumbo e cobre em amostras contendo matéria orgânica dissolvida.....	252
8.3. Apontamentos finais.....	257
8.4. Referências	258

Capítulo 9

9. Considerações finais..... 259

ANEXOS

Anexo I.....	263
Anexo II.....	265

Tabela 1.1. Classificação das principais técnicas em voltametria de redissolução	8
Tabela 1.2. Solubilidade de alguns metais no mercúrio	9
Tabela 1.3 Características de alguns eléctrodos de trabalho usados em voltametria de redissolução.....	18
Tabela 2.1. Condições experimentais usadas na formação de eléctrodos de filme de mercúrio	52
Tabela 2.2. Valores de constantes de formação para algumas reacções de Hg^{2+}	56
Tabela 3.1. Exemplos de algumas aplicações usando eléctrodos quimicamente modificados.....	65
Tabela 3.2. Resultados de alguns estudos e aplicações usando eléctrodos quimicamente modificados com Nafion.....	67
Tabela 3.3. Classificação dos polímeros de acordo com a polaridade.....	79
Tabela 3.4. Datas de aparecimento de alguns polímeros sintéticos	81
Tabela 4.1. Reagentes utilizados na presente tese com os respectivos fornecedores e qualidade dos reagentes	101
Tabela 4.2. Soluções de preparação das soluções “mãe” e dos padrões usados na presente tese.....	102
Tabela 4.3. Parâmetros físico-químicos das amostras analisadas na presente tese, provenientes da Ria de Aveiro	111
Tabela 4.4. Condições experimentais utilizadas nas experiências de optimização e nas aplicações analíticas com eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos <i>in-situ</i> ou <i>ex-situ</i> na presença de tiocianato.....	114

Tabela 4.5. Condições experimentais utilizadas nas experiências de optimização e nas aplicações analíticas com eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados.....	114
Tabela 4.6. Valores das áreas superficiais dos eléctrodos de carbono vítreo usados no presente trabalho	116
Tabela 5.1. Valores médios de Q_{Hg} (μC) e respectivos RSD (%) entre parêntesis, em 5 medições consecutivas sem (S) e com (C) adição de tiocianato, utilizando vários potenciais e tempos de remoção, E_{rem} (V) e t_{rem} (s), respectivamente.....	124
Tabela 5.2. Valores médios de $I_{p(Pb)}$ (μA) e de RSD (%) entre parêntesis, em 5 medições consecutivas sem (S) e com (C) adição de tiocianato, utilizando vários potenciais e tempos de remoção, E_{rem} (V) e t_{rem} (s), respectivamente. $[Pb(II)] = 30,0$ nM.	125
Tabela 5.3. Valores médios de altura do pico ASV de chumbo e correspondente valor de desvio padrão relativo ($N = 10$), em dias diferentes, para eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos <i>in-situ</i> com e sem tiocianato após pré-tratamento conjunto ao GCE, de polimento e multiciclos	130
Tabela 5.4. Resultados da aplicação da cronoamperometria a uma solução 1,00 mM em $K_3[Fe(CN)_6]$ no eléctrodo de carbono vítreo após, polimento e multiciclos. Determinação da área electroquimicamente activa do GCE ₃	132
Tabela 5.5. Parâmetros característicos dos filmes finos de mercúrio.....	135
Tabela 5.6. Valores de RSD (%), em 5 medições consecutivas, obtidos para as várias concentrações de mercúrio (mM) usadas na determinação de Q_{Hg} na presença de tiocianato	138

Tabela 5.7. Valores de RSD (%), em 5 medições consecutivas, obtidos para as várias concentrações de mercúrio (mM) usadas na determinação de $I_{p(Pb)}$ na presença de tiocianato.....	140
Tabela 5.8. Valores máximos de carga de mercúrio, $Q_{Hg(max)}$, e respectivo desvio padrão relativo ($N = 10$), para filmes finos de mercúrio produzidos a -1,5 V, a diferentes valores de pH, com e sem ião tiocianato na solução de electrodeposição	143
Tabela 5.9. Valores de E_p e de $W_{1/2}$ obtidos para sinais representativos de $I_{p(Pb)}$ com e sem adição de tiocianato (5 mM) a dois valores de pH (3,4 e 5,7), cada um a dois E_{dep} diferentes (-1,0 V e -1,3 V)	151
Tabela 5.10. Valores máximos de intensidade de pico, $I_{p(max)}$, para o chumbo e correspondentes desvios padrão relativos ($N = 10$), a diferentes valores de pH, com e sem tiocianato na solução electrolítica.....	151
Tabela 5.11. Valores do potencial de pico do cobre, E_p (Cu), (concentração $5,0 \times 10^{-8}$ M) em função da concentração de ião tiocianato, em NaCl 0,5 M e a pH 3,4 ($N=2$). A determinação foi feita por ASV por impulsos (SWV) utilizando o HMDE; condições experimentais referidas na tabela 4.4.....	155
Tabela 5.12. Valores do potencial de pico, E_p de Cu ($2,00 \times 10^{-8}$ M) em função da concentração de ião tiocianato, em NaCl 0,5 M e a pH 3,4 ($N=2$). A determinação foi feita por ASV por impulsos (SWV) utilizando filmes finos de mercúrio produzidos <i>in-situ</i> ; condições experimentais referidas na tabela 4.4.....	157
Tabela 5.13. Separação entre os picos de Cu e Pb, ΔE_p , num TMFE produzido <i>in-situ</i> , em função da concentração de tiocianato. Solução na célula voltamétrica: 0,5 M NaCl (pH 4,0) contendo Hg(II) 0,03 mM, cobre 22,0 nM e chumbo 15,0 nM. Tempo de deposição: 60 s a -1,3 V.....	160

Tabela 5.14. Valores de potencial de pico, E_p , para o Cu e para o Pb com respectivos RSD e valores de I_p , para 10 determinações sucessivas por ASV, numa solução de NaCl 0,5 M (pH 4,0) com 15,0 nM em chumbo e 22,0 nM em cobre, com respectivos RSD.....	161
Tabela 5.15. Resultados de calibração relativos à determinação de Cu numa amostra de NASS-5, pelo método de adição de padrão, para três réplicas da mesma amostra.....	163
Tabela 5.16. Resultados de calibração relativos à determinação de Pb numa amostra de NASS-5, pelo método de adição de padrão, para três réplicas.....	164
Tabela 5.17. Valores ASV-SW obtidos para 30 determinações de Pb ($3,00 \times 10^{-8}$ M) seguidas, a pH 3,4, usando o TMFE produzido <i>ex-situ</i>	166
Tabela 5.18. Valores ASV-SW obtidos para 10 determinações de Pb ($3,00 \times 10^{-8}$ M) seguidas, em NaCl 0,5 M, usando o TMFE produzido <i>ex-situ</i>	167
Tabela 6.1. Caracterização dos filmes finos de mercúrio modificados com PSS e comparação com os filmes finos de mercúrio convencionais. Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V.	175
Tabela 6.2. Valores ASV-SW obtidos para 40 determinações de Pb ($6,00 \times 10^{-8}$ M) seguidas, na mesma solução teste, usando o PSS-TMFE produzido <i>ex-situ</i>	178
Tabela 6.3. Valores médios de $I_{p(Pb)}$ ($6,00 \times 10^{-8}$ M) por ASV-SW e respectivos valores de RSD obtidos para 5 dias seguidos, usando o PSS-TMFE produzido <i>ex-situ</i>	178

Tabela 6.4. Valores médios de $I_{p(Pb)}$ ($6,00 \times 10^{-8}$ M) por obtidos para 5 valores de pH diferentes na solução de análise e respectivos valores de RSD, usando o PSS-TMFE produzido <i>ex-situ</i>	179
Tabela 6.5. Caracterização estatística dos resultados obtidos com o TMFE e o TMFE revestido com PSS. Concentração de Pb, $6,00 \times 10^{-8}$ M em NaCl 0,5 M. Concentração mássica superficial do depósito de PSS: 4,8 $\mu\text{g mm}^{-2}$	183
Tabela 6.6. Características dos eléctrodos de carbono vítreo (GCE) usados, em termos de concentração mássica superficial do depósito e da espessura de PSS, para três volumes (3, 6 e 9 μL) de gota de solução 25 mM de PSS aplicados para revestir a superfície dos eléctrodos.....	189
Tabela 6.7. Valores de RSD (%) obtidos nas experiências, com três eléctrodos de carbono vítreo diferentes, de medição das densidades de corrente de pico para o chumbo e de medição das densidades de carga voltamétrica de mercúrio	190
Tabela 6.8. Valores de concentração mássica superficial do depósito, da concentração molar superficial do filme e da espessura de PSS correspondentes a quatro soluções de concentração de PSS em unidades monoméricas de 25 a 100 mM.....	191
Tabela 6.9. Sinais ASV-SW para o chumbo (σ desvio padrão, $N= 6$) acumulado em eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com PSS (GCE_I) por aplicação de potencial e em circuito aberto, para diferentes concentrações mássicas superficiais do depósito (CMSD) de PSS.....	193
Tabela 6.10. Estruturas químicas dos tensioactivos usados	201

Tabela 6.11. Percentagens de variação dos sinais de chumbo obtidos com o TMFE e com o PSS-TMFE para valores de concentração de tensioactivos de 10 e 25 ppm	202
Tabela 6.12. Valores de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) para a determinação ASV-SW de chumbo (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando as metodologias TMFE, PSS-TMFE e PAAHC-TMFE	204
Tabela 6.13. Valores de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) para a determinação ASV-SW de chumbo (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando as metodologias TMFE, PSS-TMFE e NA-TMFE.....	208
Tabela 6.14. Valores de calibração para a determinação ASV-SW do Pb (2,00 a 10,0 x 10 ⁻⁸ M) com o PSS-TMFE, NA-TMFE e TMFE convencional usando o GCE_I . Densidades de carga de mercúrio entre 5 e 7 $\mu C mm^{-2}$	209
Tabela 6.15. Resultados de calibração relativos à determinação de Cu numa amostra de NASS-5 pelo método de adição de padrão, para três réplicas	219
Tabela 6.16. Resultados de calibração relativos à determinação de Pb numa amostra de NASS-5 pelo método de adição de padrão, para três réplicas	219
Tabela 7.1. Valores da concentração molar superficial e da concentração mássica superficial (entre parêntesis; $\mu g mm^{-2}$) para cada um dos polímeros individuais usados e para a soma dos dois polímeros no filme depositado, e valores da razão molar (r_M) entre PLL e PSS	226

Tabela 7.2.Caracterização dos filmes de mercúrio modificados com várias concentrações molares superficiais do filme de PLL/PSS, respectivos valores de r_M (entre parêntesis) e apresentação dos valores obtidos com o TMFE e com o PSS-TMFE	227
Tabela 7.3.Valores de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) para a determinação ASV-SW de chumbo (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando a metodologia PLL/PSS-TMFE para quatro concentrações molares superficiais do filme em estudo	229
Tabela 7.4.Valores de calibração para a determinação ASV-SW do Pb (2,00 a $10,0 \times 10^{-8}$ M) com o PLL/PSS-TMFE e também com os outros três eléctrodos estudados na presente tese: o PSS-TMFE, o NA-TMFE e o TMFE convencional.....	232
Tabela 7.5.Caracterização estatística dos resultados obtidos com duas concentrações molares superficiais do filme de PLL/PSS: 54,6 e 109,2 nmol mm ⁻² e respectivos valores de r_M (entre parêntesis). Concentração de Pb $6,00 \times 10^{-8}$ M em NaCl 0,5 M.....	236
Tabela 7.6.Concentrações molares superficiais do filme de PLL e de PSS aplicadas ao GCE para obter os três revestimentos de PLL/PSS usados	237
Tabela 7.7.Valores ASV-SW obtidos para o chumbo ($6,00 \times 10^{-8}$ M em NaCl 0,5 M) para os vários dias da semana usando o PLL/PSS-TMFE (concentração molar superficial do filme de PLL/PSS: 109,2 nmol mm ⁻²)......	244
Tabela 8.1.Parâmetros característicos de medições ASV numa amostra de água do mar (amostra B1) com um eléctrodo de filme fino de mercúrio preparado <i>ex-situ</i> (<i>ex-situ</i> TMFE) na presença de SCN ⁻ e com o HMDE.....	249

Tabela 8.2. Parâmetros característicos de medições ASV das concentrações totais de metais vestigiais em amostras estuarinas com o <i>ex-situ</i> TMFE e o PSS-TMFE	252
Tabela 8.3. Parâmetros característicos de medições ASV de concentrações lábeis de metais pesados na amostra da Barra com o <i>ex-situ</i> TMFE e o PSS-TMFE. Valor de DOC $\geq 1\text{ ppm}$	254
Tabela 8.4. Determinações ASV-SW em amostras de águas estuarinas contaminadas (amostra CC e ESP) usando o TMFE sem revestimento, o PSS-TMFE e o PLL/PSS-TMFE. Ver fig. 8.4 para outras condições experimentais	256

Figura 1.1. Célula electroquímica de três eléctrodos usada em voltametria	3
Figura 1.2. Representação esquemática das etapas em SV com varrimento linear de potencial. <i>Acumulação</i> : tempo de acumulação, t_{ac} , (s), potencial de acumulação, E_{ac} , (V). <i>Equilibração</i> : tempo de equilibração, t_{eq} , (s). <i>Redissolução</i> : tempo de redissolução, t_r , (s), intensidade de corrente de pico, I_p , (A) e potencial de pico, E_p , (V).....	5
Figura 1.3. Parâmetros usados na caracterização de um pico obtido por SV: intensidade de corrente de pico, I_p , (A), potencial de pico, E_p , (V) e largura a meia altura do pico, $W_{1/2}$, (V).....	7
Figura 1.4. Intervalos aproximados de potencial para o mercúrio (Hg) e para o carbono (C) em electrólitos aquosos	12
Figura 1.5. Esquema do eléctrodo de mercúrio multimodo (MME) da Metrohm. 1- contacto eléctrico para ligação do eléctrodo ao equipamento electroquímico; 2 depósito de mercúrio; 3 entrada do gás inerte (azoto); 4 diafragma que faz movimentar a agulha de aço; 5 agulha de aço; 6-capilar de vidro.....	19
Figura 1.6. Modelo esquemático da estrutura do carbono vítreo.....	22
Figura 1.7. Intervalos de potencial para o eléctrodo de carbono vítreo em vários electrólitos ácidos. Condições teste: concentrações -0,1 M para HCl, HNO ₃ e HClO ₄ , 0,05 M para H ₂ SO ₄ e 0,033 M para H ₃ PO ₄ . Velocidade de varrimento: 0,1 Vmin ⁻¹	24
Figura 1.8. Variação do potencial com o tempo em LSV	26
Figura 1.9. Voltamograma típico de varrimento linear para um sistema irreversível e para $v \rightarrow 0$	27

Figura 1.10. Variação do potencial com o tempo em CV. O facto do sentido de varrimento inicial ser positivo é puramente ilustrativo.....	30
Figura 1.11. Voltamograma cíclico para uma reacção reversível. E_{pa} e E_{pc} : potencial de pico anódico e catódico, respectivamente, I_{pa} e I_{pc} : intensidade de corrente do pico anódico e catódico, respectivamente (Brett e Brett, 1996).....	31
Figura 1.12. Sinal aplicado em cronamperometria	32
Figura 1.13. Variação da corrente faradaica e da corrente capacitiva com o tempo, em técnicas de impulso.....	34
Figura 1.14. Função de potencial aplicada em impulsos diferencial (DPV). O sinal de corrente é diferencial, dado por $I = I(2) - I(1)$: a) Escada de potencial de altura de degrau, ΔE , b) Impulsos de período Δt e amplitude a , c) regime d.p. (soma dos dois regimes anteriores), d) voltamograma resultante da aplicação do regime d.p.	36
Figura 1.15. Esquema dos impulsos de onda quadrada, (SWV).....	37
Figura 1.16. Voltamograma típico da voltametria de onda quadrada, representando a intensidade de corrente total (linha a cheio) e as intensidades de corrente no impulso directo e inverso (linhas a tracejado).....	38
Figura 3.1. Exemplos de moléculas electroactivas que adsorvem na superfície dos eléctrodos de ouro.....	71
Figura 3.2. Exemplos de algumas moléculas poliméricas usadas na preparação de eléctrodos quimicamente modificados.....	74
Figura 3.3. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes pelo processo de cobertura por imersão	75

Figura 3.4. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes pelo processo de revestimento por rotação.....	76
Figura 3.5. Classificação geral dos polímeros	78
Figura 3.6. Representação esquemática do sal de sódio do PSS.....	82
Figura 3.7. Fabricação do poliestireno.....	84
Figura 3.8. Representação esquemática do Nafion 115Na ⁺ . A estrutura repetida do Nafion foi construída considerando n= 7 e (x,m)= 1	87
Figura 3.9. Representação esquemática da PLL	88
Figura 4.1. Analisador ECOCHEMIE Autolab PGSTAT12 ligado a um posto de mercúrio Metrohm 663VA em modo SMDE.....	104
Figura 4.2. Analisador BAS 100B/W ligado a um <i>Cell Stand</i> BAS-C2	105
Figura 4.3. Imagem de um eléctrodo de gota de mercúrio suspensa (HMDE) da Metrohm colocado no <i>stand</i> de mercúrio Metrohm 663VA	106
Figura 4.4. Representação esquemática de dois eléctrodos de carbono vítreo: Metrohm (A) e BAS (B)	106
Figura 4.5. Imagem de duas células voltamétricas: Metrohm (A) e BAS (B)	107
Figura 4.6. Filme de mercúrio depositado no eléctrodo de carbono vítreo.....	109
Figura 5.1. Voltamogramas LSV do mercúrio após sua deposição com (preto) e sem adição de tiocianato (rosa). Velocidade de varrimento: 250 mV s ⁻¹ . Solução de mercúrio 0,03 mM em meio ácido de tiocianato de amónio (5 mM)	123

Figura 5.2. Voltamograma LSV, com velocidade de varrimento, 20 mV s^{-1} , do eléctrodo de carbono vítreo após a remoção do mercúrio do filme pré-depositado. Solução de mercúrio $0,03 \text{ mM}$ em meio ácido de tiocianato de amónio (5 mM).....	125
Figura 5.3. Voltamograma ASV de onda quadrada para o chumbo num TMFE produzido in-situ em meio ácido de tiocianato de amónio (5 mM). Concentração de Pb(II) $30,0 \text{ nM}$. Condições utilizadas: $E_{\text{ac}} = -1,3 \text{ V}$ durante 60 s . Parâmetros SW: $f = 25 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$	127
Figura 5.4. Voltamogramas cíclicos típicos (último varrimento de 50 consecutivos) do carbono vítreo em tampão acetato, efectuados em 3 dias diferentes após polimento do GCE. Varrimentos entre $-0,8 \text{ V}$ e $+0,8 \text{ V}$ a uma velocidade de $0,1 \text{ V s}^{-1}$	131
Figura 5.5. Voltamograma cíclico em eléctrodo de carbono vítreo para o $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ 1 mM . Electrólito suporte KCl 1M . Velocidade de varrimento 20 mV s^{-1}	133
Figura 5.6. Variação de Q_{Hg} vs. t_{dep} para o Pb ($3,00 \times 10^{-8} \text{ M}$) na presença (círculos) e na ausência (quadrados) de tiocianato ($5,0 \text{ mM}$, $\text{pH } 3,4$) para vários tempos de deposição ($60\text{-}300 \text{ s}$). Potencial de deposição: $-1,3 \text{ V}$. Velocidade de rotação 1500 r.p.m.	136
Figura 5.7. Voltamogramas LSV do mercúrio após sua deposição com adição de tiocianato (5 mM) para várias concentrações de mercúrio: $0,03$ (preto), $0,06$ (vermelho) e $0,12$ (azul). Velocidade de varrimento: 250 mV s^{-1}	137
Figura 5.8. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) obtidos com eléctrodos <i>in-situ</i> de filme fino de mercúrio, na presença (preto) e na ausência (vermelho) de ião tiocianato ($5,0 \text{ mM}$) em solução de tampão de acetato de amónio, a $\text{pH } 3,4$. Concentração de Pb(II) e de Hg(II) , 30 nM e $0,03 \text{ mM}$, respectivamente. Tempo de deposição: 60 s , a $-1,3 \text{ V}$	139

Figura 5.9. Variação da corrente de pico ASV-SW do chumbo em função da concentração de mercúrio, com eléctrodos *in-situ* de filme fino de mercúrio, para dois tempos de deposição diferentes. Filmes produzidos na ausência (quadrados) e na presença de tiocianato 5,0 mM (círculos) em solução de tampão de acetato de amónio, a pH 3,4. Concentração de Pb(II), 30,0 nM. Tempos de deposição: 60 e 300 s, a -1,3 V..... 139

Figura 5.10. Variação de $I_{p(Pb)}$ com o t_{dep} na presença de tiocianato (5,0 mM) para vários tempos de deposição (60-300 s). Potencial de deposição: -1,3 V. Concentração de Pb ($3,00 \times 10^{-8}$ M) 141

Formatted

Figura 5.11. Carga de mercúrio em função do potencial de deposição em eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* a diferentes valores de pH (soluções de tampão de acetato de amónio): 3,4 (A), 4,3 (B) e 5,7 (C), preparados na ausência de tiocianato (quadrados) e na presença de 5,0 mM de tiocianato (círculos pretos). Tempo de deposição: 60 s, concentração de mercúrio: 0,03 mM..... 143

Figura 5.12. Fotografias ópticas dos filmes de mercúrio produzidos no GCE a diferentes valores de pH (tampão acetato de amónio) com e sem adição de 5,0 mM de tiocianato. (A,D) pH 3,4, sem tiocianato; (B, E) pH 3,4 com tiocianato; (C, F) pH 5,7 com tiocianato. Deposição: 60 s a -1,3 V e concentração de mercúrio 0,03 mM. Ampliações: (A,B,C) 30 \times e (D,E,F) 63 \times 145

Figura 5.13. Variação da carga de mercúrio em função do pH (soluções de tampão acetato de amónio (pH > 2,5) ou de HNO₃ (pH < 2,5) em eléctrodos de filme fino de mercúrio preparados *in-situ*, na ausência de tiocianato (quadrados) e na presença de tiocianato 5,0 mM (círculos pretos). Deposição: 60 s a -1,3 V e concentração de mercúrio 0,03 mM..... 147

- Figura 5.14. Voltamogramas LSV correspondentes a dois varrimentos seguidos usados na detecção da carga voltamétrica de mercúrio presente nos eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* na presença de 5,0 mM de tiocianato em solução de tampão acetato. Tempo de deposição: 60 s a -1,5 V, concentração de mercúrio: 0,03 mM..... 149
- Figura 5.15. Corrente de pico ASV-SW para o Pb em função do potencial de acumulação em eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* a diferentes valores de pH (soluções tampão de acetato de amónio): 3,4 (A); 4,3 (B) e 5,7 (C), na ausência de tiocianato (quadrados) e na presença de 5.0 mM de tiocianato (círculos pretos). Tempo de deposição: 60 s e concentração de mercúrio: 0,03 mM..... 150
- Figura 5.16. Voltamogramas ASV-SW no HMDE de soluções $5,00 \times 10^{-8}$ M de Cu(II) em função da concentração de tiocianato ($\times 10^{-5}$ M): 2,53 (preto), 5,06 (vermelho), 10,1 (azul), 20,2 (castanho), 25,3 (verde) e 50,3 (rosa). Parâmetros SW: $f = 10$ Hz, $a = 25$ mV, potencial de degrau = 5 mV..... 154
- Figura 5.17. Representação gráfica do potencial de pico do cobre, $E_{p(\text{Cu})}$, em função do logaritmo da concentração de tiocianato, $\log [\text{SCN}]$. Concentração de Cu: $5,0 \times 10^{-8}$ M. Determinação ASV- SWV utilizando o HMDE..... 155
- Figura 5.18. Voltamogramas ASV-SW no TMFE de soluções $5,0 \times 10^{-8}$ M de Cu(II) em função da concentração de tiocianato ($\times 10^{-5}$ M): 2,07 (preto), 4,13 (vermelho), 5,16 (azul), 7,72 (castanho) e 1,04 (verde). Parâmetros SW: $f = 50$ Hz, $a = 25$ mV, potencial de degrau = 5 mV 156
- Figura 5.19. Representação gráfica do potencial de pico do cobre, $E_{p(\text{Cu})}$, em função do logaritmo da concentração de tiocianato, $\log [\text{SCN}]$. Concentração de Cu: $2,2 \times 10^{-8}$ M. Determinação ASV-SWV utilizando o TMFE *in-situ* 157

- Figura 5.20. Efeito da concentração de ião tiocianato no pico ASV-SW de redissolução do cobre ($5,0 \times 10^{-8}$ M) na presença de chumbo ($2,0 \times 10^{-8}$ M) usando o HMDE em solução de NaCl 0,5 M (contendo tampão de acetato de amónio, pH 4,0) (A) NH_4SCN 5 mM, (B) NH_4SCN 0,5 mM e (C) NH_4SCN 0,05 mM. Condições experimentais: tempo de deposição 60 s a -1,3 V, $f = 10$ Hz, $a = 25$ mV, potencial de degrau = 5 mV..... 159
- Figura 5.21. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada para o chumbo e para o cobre em água do mar certificada (NASS-5) usando o TMFE *in-situ* em meio de tiocianato, contendo tampão de acetato de amónio (pH 4,0), Hg(II) 0,03 mM e tiocianato: concentração optimizada, 0,05 mM (vermelho) e 5,0 mM (azul). O tempo de deposição foi de 300 s a -0,8V, $f = 50$ Hz, $a = 25$ mV..... 162
- Figura 5.22. Voltamogramas ASV de onda quadrada de uma amostra de água do mar, NASS-5, usando o TMFE preparado *in-situ* na presença de 0,05 mM de tiocianato. As curvas correspondem à amostra e a três adições de padrão (0,50, 1,00 e 1,50 nM para o Pb e 1,00, 2,00 e 3,00 nM para o Cu). Outras condições experimentais iguais às da figura 5.18..... 164
- Figura 6.1. Esquema de um eléctrodo de filme fino de mercúrio modificado com PSS em suporte de carbono vítreo. ? representa o Hg(II) 174
- Figura 6.2 Microscopia óptica (? 500) de um filme fino de mercúrio (q_{Hg} : 7,36 $\mu\text{C mm}^{-2}$) depositado num eléctrodo de carbono vítreo (GCE_1) revestido com PSS (concentração mássica superficial do depósito: 4,8 $\mu\text{g mm}^{-2}$) 175
- Figura 6.3. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) obtidos (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) com eléctrodos *ex-situ* de filme fino de mercúrio, com (vermelho) e sem (azul) revestimento de PSS e representação das

respectivas linhas de base. Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V. Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW, $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹. Concentração mássica superficial do depósito de PSS: 4,8 µg mm⁻². Revestimentos de PSS no GCE_I 177

Figura 6.4. Intensidade do sinal de chumbo em função da concentração de chumbo de 2 a 10 nM para o TMFE e para o PSS-TMFE (círculos a cheio) . Potencial de acumulação: -0,8 V durante 20 s. Concentração mássica superficial do depósito de PSS: 4,8 µg mm⁻². Revestimentos de PSS no GCE_I 180

Figura 6.5. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) obtidos (solução 60,0 nM, correspondente ao 3º ponto da recta de calibração, em NaCl 0,5 M) com eléctrodos *ex-situ* de filme fino de mercúrio, com (vermelho) e sem (azul) revestimento de PSS. Outras condições iguais às da fig. 6.3..... 181

Figura 6.6. Valores de intensidade de corrente do pico SW-ASV para medições repetidas ($n = 6$) em 6 soluções teste da mesma composição (6,00 x 10⁻⁸ M Pb²⁺ em 0,5 M NaCl) com o mesmo TMFE e com o mesmo TMFE-revestido com PSS (círculos a cheio). Outras condições iguais às da fig. 6.3..... 182

Figura 6.7. Cargas voltamétricas de mercúrio em função do pH (concentração de Hg 0,12 mM) (A) e da concentração de mercúrio (pH 1,9) (B) para o TMFE e para o PSS-TMFE (diamantes a cheio). Outras condições como as da fig. 6.3..... 185

Figura 6.8. Correntes de pico ASV-SW para o chumbo em função do pH (concentração de Hg 0,12 mM) (A) e da concentração de mercúrio (pH 1,9) (B) para o TMFE e para o PSS-TMFE (círculos a cheio). Outras condições iguais à fig. 6.3..... 186

Figura 6.9. Densidades de carga voltamétrica de mercúrio (A) e densidades de corrente de pico para o chumbo ASV-SW (B) para três eléctrodos de carbono vítreo; GCE_1 (cinzento), GCE_2 (preto) and GCE_3 (linhas verticais padrão) e diferentes experiências de revestimento: deposição de uma única micro-gota de 3 μ L (1); 6 μ L (2) e 9 μ L (3) e consecutivas deposições de (2+2+2) μ L (4) and (3+3) μ L (5). A experiência 6 corresponde ao TMFE sem revestimento. Solução 25 mM de PSS em tampão fosfato. Outras condições experimentais como as da fig. 6.3.....	187
Figura 6.10. Efeito da concentração molar superficial do filme de PSS no pico de corrente ASV-SW para o chumbo ($6,00 \times 10^{-8}$ M). Outras condições experimentais como as da fig. 6.3.....	191
Figura 6.11. Microscopia de varrimento electrónico ($\times 5000$) para diferentes revestimentos de PSS no GC. Concentração molar superficial do filme de PSS: (A) $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ (6,0 μ m) e (B) $70,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ (18,0 μ m)	194
Figura 6.12. Estrutura do ácido-L(+)-ascórbico (A), do ácido úrico (B) e da dopamina na sua forma hidroclorada (C).....	196
Figura 6.13. Voltamogramas cíclicos de $K_3[Fe(CN)_6]$ (A), ácido-L(+)-ascórbico (B), ácido úrico (C) e dopamina (D) (soluções 1mM em tampão fosfato, pH 7,0) no GCE (a) e no GCE revestido com PSS (b). Concentrações molares superficiais do filme de PSS: $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ (A), $70,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ (B, C e D). Velocidade de varrimento 20 mV s^{-1} . Revestimentos do PSS no GCE_1	197
Figura 6.14. Efeito da quantidade de PSS no GC na corrente de pico catódica do $K_3[Fe(CN)_6]$ (círculos) e na corrente de pico anódica do ácido-L(+)-ascórbico (quadrados), do ácido úrico (diamantes) e da dopamina (triângulos). Condições experimentais como na fig. 6.13.....	198

Figura 6.15. Efeito de tensioactivos na corrente de pico de redissolução para o chumbo, I_p , expressa em corrente normalizada relativamente ao valor obtido na ausência de tensioactivo, I_p^* , com o TMFE (A) e com o PSS-TMFE (B). Triton X-100: diamantes; SDS: quadrados; agar: triângulos; PAAHC: cruces; BSA: círculos e HYA: estrelas. Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V. Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW, $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹. Concentração molar superficial do filme de PSS: 23,4 nmol mm⁻².
Revestimentos de PSS no GCE_I 200

Figura 6.16. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) e valores da intensidade de corrente ASV-SW para o Pb (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando as metodologias PSS-TMFE (vermelho), TMFE (azul) e PAAHC-TMFE (castanho). Outras condições experimentais como as da fig. 6.15 204

Figura 6.17. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando as metodologias TMFE (azul), PSS-TMFE (vermelho) e NA-TMFE (verde e preto com soluções de NA 11,6 e 25 mM, respectivamente). Concentração molar superficial dos filmes de PSS e de NA: 23,4 nmol mm⁻² e (10,6 e 23,4 nmol mm⁻²), respectivamente. Outras condições iguais às da fig. 6.16 207

Figura 6.18. Microscopia de varrimento electrónico (×5000) para o Nafion com uma concentração molar superficial do filme de 10,6 nmol mm⁻² 210

Figura 6.19. Voltamogramas cíclicos de K₃[Fe(CN)₆] (A), ácido-L(+)-ascórbico (B), ácido úrico (C) e dopamina (D) (soluções 1mM em tampão fosfato pH 7) no MFE (a) e no MFE revestido com Nafion (b). Concentração molar superficial do filme de NA: 10,6 nmol mm⁻² (A, B e C) e 31,8 nmol mm⁻² (D). Outras condições experimentais como na fig. 6.13 212

Figura 6.20. Efeito da quantidade de Nafion no GC na corrente de pico catódica do $K_3[Fe(CN)_6]$ (círculos) e na corrente de pico anódica do ácido-L(+)-ascórbico (quadrados), do ácido úrico (diamantes) e da dopamina (triângulos). Condições experimentais como na fig. 6.19 213

Figura 6.21. Efeito dos tensoactivos na corrente de pico de redissolução para o chumbo, I_p , expressa com corrente normalizada em relação ao valor obtido na ausência de tensoactivo, I_p^* , com o NA-TMFE. Triton X-100: diamantes; SDS: quadrados; agar: triângulos; PAAHC: cruces; BSA: círculos e HYA: estrelas. Concentração mássica superficial do depósito de NA: $11,3 \mu\text{g mm}^{-2}$. Outras condições experimentais como as da fig. 6.15..... 215

Figura 6.22. Efeito do tensoactivo HYA na corrente de pico de redissolução para o chumbo, I_p , expressa com corrente normalizada em relação ao valor obtido na ausência de tensoactivo, I_p^* , com o NA-TMFE. Concentração mássica superficial do depósito de Nafion $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ (linha a cheio) e $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ (linha a tracejado). Outras condições experimentais como as da fig. 6.15..... 216

Figura 6.23. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada de uma amostra de água do mar, NASS-5, usando o TMFE revestido com PSS. As curvas correspondem à amostra e a três adições de padrão (0,50, 1,00 e 1,50 nM para o Pb e 1,00, 2,00 e 3,00 nM para o Cu). Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de $Hg(II)$ 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V. O tempo de acumulação foi de 180 s a -0,8 V, $f = 50 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$. Concentração molar superficial do filme de PSS: $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$. Revestimentos de PSS no GCE_I 218

Figura 7.1. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando a metodologia PLL/PSS-TMFE. concentração molar superficial do filme (em unidades monoméricas) de PLL/PSS: 32,7 (azul), 42,1 (vermelho), 54,6 (verde) e 85,7 (preto). Preparação

prévia do filme de mercúrio em solução de Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V. Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW, $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹. Revestimentos de PSS no GCE₁..... 228

Figura 7.2. Efeito da concentração molar superficial do filme (em unidades monoméricas) de PLL/PSS na corrente de pico ASV-SW para o chumbo. As razões molares entre o PLL e o PSS encontram-se entre parêntesis. Condições experimentais iguais às da fig. 7.1 230.

Deleted: ¶

Figura 7.3. Voltamogramas ASV-SW para uma solução 60,0 nM de Pb(II) em NaCl 0,5 M obtidos com eléctrodos *ex-situ* de filme fino de mercúrio, sem (azul) e com (vermelho) revestimento de PLL/PSS. Concentração molar superficial do filme de PLL/PSS: 54,6 nmol mm⁻². Outras condições experimentais iguais às da fig. 7.1..... 233

Figura 7.4. Microscopia de varrimento electrónico (×5000) do GC revestido com PLL/PSS (concentração molar superficial do filme: 54,6 nmol mm⁻²)..... 234

Figura 7.5. Valores de corrente de pico SW-ASV para medições repetidas ($N = 6$) em 6 soluções teste de mesma composição ($6,00 \times 10^{-8}$ M Pb²⁺ em NaCl 0,5 M) com 6 diferentes PLL/PSS-TMFE de concentrações molares superficiais do filme: 54,6 nmol mm⁻² (diamantes pretos) e 109,2 nmol mm⁻² (diamantes brancos). Outras condições experimentais como na fig. 7.1..... 235

Figura 7.6. Voltamogramas cíclicos de K₃[Fe(CN)₆] (A), ácido-L(+)-ascórbico (B), ácido úrico (C) e dopamina (D) (soluções 1mM em tampão fosfato pH 7) no MFE (a) e no MFE revestido com PLL/PSS (b). Concentrações molares superficiais do filme de PLL/PSS: 54,6 nmol mm⁻², R1 (A e D), 109,2 nmol mm⁻², R3 (B e C). Velocidade de varrimento 20 mV s⁻¹..... 239

Figura 7.7. Efeito da quantidade de PLL/PSS e respectivas razões molares entre parêntesis no GC na corrente de pico catódica do $K_3[Fe(CN)_6]$ (círculos) e na corrente de pico anódica do ácido-L(+)-ascórbico (quadrados), do ácido úrico (diamantes) e da dopamina (triângulos). Condições experimentais como na fig. 7.6	240
Figura 7.8. Efeito de tensioactivos na corrente de pico de redissolução do chumbo, I_p , expressa com corrente normalizada em relação ao valor obtido na ausência de tensioactivo, I_p^* , com PLL/PSS-TMFE. Triton X-100: diamantes; SDS: quadrados; agar: triângulos; PAAHC: cruces; BSA: círculos e HYA: estrelas. Concentração molar superficial do filme de PLL/PSS: $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$. Outras condições experimentais como as da fig. 7.1	241
Figura 7.9. Efeito de tensioactivos na corrente de pico de redissolução do chumbo, I_p , expressa com corrente normalizada em relação ao valor obtido na ausência de tensioactivo, I_p^* , com PLL/PSS-TMFE. Triton X-100: diamantes e HYA: estrelas. Concentração molar superficial do filme de PLL/PSS: $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$. Outras condições experimentais como as da fig. 7.8.....	243
Figura 8.1. Voltamogramas ASV de impulso diferencial de uma amostra de água do mar (amostra B1), acidificada (pH 2) usando o TMFE preparado <i>ex-situ</i> na presença de 5,0 mM de tiocianato (condições de electrodeposição – tabela 4.4). As curvas correspondem à amostra e a duas adições de padrão (2,00 e 4,00 nM para o Pb e 4,00 e 8,00 nM para o Cu). Acumulação: 300 s a -0,8 V	248
Figura 8.2. Voltamogramas SW de duas amostras estuarinas (LL e LC) com o TMFE (cheio) e com o PSS-TMFE (tracejado). Condições de formação do filme fino de mercúrio: $E_{dep} = -1,3 \text{ V}$ durante 20 s. Leitura das amostras: $E_{ac} = -0,8 \text{ V}$ durante 180 s. Parâmetros SW: $a = 25 \text{ mV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$. Concentração molar superficial do filme de PSS: $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$	251

Figura 8.3. Voltamogramas ASV-SW da amostra da Barra (amostra B2) com o PSS-TMFE (linha de baixo) e com o TMFE convencional (linha de cima). $E_{ac} = -0,8$ V e $t_{ac} = 240$ s. Valor de DOC < 1 ppm. Outras condições iguais às da fig. 8.2.....253

Figura 8.4. Voltamogramas ASV-SW para duas águas estuarinas contaminadas (CC: A e ESP: B) com o TMFE (a), com o PSS-TMFE (b) e com o PLL/PSS-TMFE (c). Tempo de acumulação de 180 s a -0,8 V. Concentração superficial do filme de PSS e de PLL/PSS: 23,4 e 54,6 nmol mm⁻², respectivamente. Outras condições iguais às da fig. 8.2.....255

No sentido de simplificar a leitura do texto foram usadas abreviaturas e símbolos, abaixo discriminados, tendo o cuidado de manter as notações em língua inglesa, pois mais facilmente serão reconhecidas.

Na selecção de símbolos tentou-se, de um modo geral, seguir as recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Os símbolos e seus significados podem ser encontrados, por exemplo em, “Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry” (*Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 24 (1990) 385).

ABREVIATURAS

AAS	Espectrofotometria de Absorção Atómica (A tom i c A bsorption S pectrophotometry)
ASV	Voltametria de Redissolução Anódica (A nodic S V)
AdSV	Voltametria de Redissolução com Acumulação Adsorptiva (A dsorptive S V)
BIA	Análise por Injecção Descontínua (B atch I njection A nalysis)
BSA	Albumina de Soro Bovino (B ovine S erum A lbummine)
CME	Eléctrodo Quimicamente Modificado (C hemically M odified E lectrode)
CPE	Eléctrodo de Pasta de Carbono (C arbon P aste E lectrode)
CSV	Voltametria de Redissolução Catódica (C athodic S V)
CV	Voltametria Cíclica (C yclic V oltammetry)
DME	Eléctrodo de Mercúrio Gotejante (D ropping M ercury E lectrode)
DOC	Carbono Orgânico Dissolvido (D issolved O rganic C arbon)
DPV	Voltametria de Impulsos Diferencial (D ifferential P ulse V oltammetry)
FIA	Análise por Injecção em Fluxo (F low I njection A nalysis)
GCE	Eléctrodo de Carbono Vítreo (G lassy C arbon E lectrode)
GFAAS	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite (G raphite F urnace A AS)
HMDE	Eléctrodo de Gota Suspensa de Mercúrio (H anging M ercury D rop E lectrode)
HYA	Hiamina
LSV	Voltametria de Varrimento Linear (L inear S weep V oltammetry)
MFE	Eléctrodo de Filme de Mercúrio (M ercury F ilm E lectrode)
MME	Eléctrodo de Mercúrio Multimodo (M ultimode M ercury E lectrode)
MW	Peso Molecular (M olecular W eight)
NA	Nafion
PAAHC	Poli(alilamina) hidrociorada (P oli(A llyl A mine) H ydro C hloride)
PLL	Poli-L-Lisina (P oly- L - L ysine)
PSA	Análise de Redissolução Potenciométrica (P otenciometric S tripping A nalysis)
PSS	Poli(estirenosulfonado) (P oly(S tyrene S ulfonate))
PVP	Poli(vinilpiridina) (P oly(V inyl P iridine))
RDE	Eléctrodo de Disco Rotativo (R otating D isk E lectrode)
SAM	Monocamada Auto-Montada (S elf A ssemble M onolayer)

SCE	Eléctrodo de Calomelanos Saturado (S aturated C alomel E lectrode)
SDS	Dodecilsulfato de Sódio (S odium D odecyl S ulfate)
SEM	Microscopia de Varrimento Electrónico (S canning E lectronic M icroscopy)
SV	Voltametria de Redissolução (S tripping V oltammetry)
SWV	Voltametria de Onda Quadrada (S quare W ave V oltammetry)
TMFE	Eléctrodo de Filme Fino de Mercúrio (T hin M ercury F ilm E lectrode)
UV	Ultravioleta (U ltra V iolet)

SÍMBOLOS

a	amplitude do impulso em técnicas de impulso, V
c	concentração (também pode ser expressa por []), mol dm ⁻³
c'	concentração da espécie activa no seio da solução
c^*	concentração da espécie na superfície do eléctrodo
e	electrão
E	potencial eléctrico, V
E_{ac}	potencial de acumulação em técnicas voltamétricas de redissolução
E_{apl}	potencial aplicado
E_{rem}	potencial de remoção electroquímica do filme fino de mercúrio
E_{dep}	potencial de deposição do filme de mercúrio
E_f	potencial final
E_{in}	potencial inicial
E_p	potencial de pico
E_{ref}	potencial de referência
$?E$	potencial de degrau
f	frequência de onda quadrada, Hz
I	intensidade de corrente eléctrica, A
I_{cap}	corrente capacitiva
I_f	corrente faradáica
I_p	intensidade de corrente de pico
i_p	densidade de corrente de pico, Acm ⁻²
I_R	corrente residual
k	constante de velocidade electroquímica
k_{red}	constante de velocidade electroquímica no processo de redução
k_{ox}	constante de velocidade electroquímica no processo de oxidação
m	declive da recta de calibração voltamétrica, A mol ⁻¹ dm ³ (A M ⁻¹)
n	número de electrões transferidos
N	número de réplicas
Q	quantidade de carga eléctrica, C
q_{Hg}	densidade de carga
r_M	razão molar entre PLL e PSS
t	tempo, s
t_{ac}	tempo de acumulação em técnicas voltamétricas de redissolução
t_{dHg}	tempo de deposição do filme de mercúrio

t_{eq}	tempo de equilibração ao valor de E_{ac} após o passo de acumulação em técnicas voltamétricas de redissolução
t_r	tempo de redissolução
τ	período, s
τ_{imp}	período de duração dum impulso (DPV ou SWV)
v	velocidade de varrimento de potencial, Vs^{-1}
$W_{1/2}$	largura dum pico a meia altura, V

A técnica de voltametria de redissolução anódica, ASV, apareceu na segunda metade da década de 50, com o desenvolvimento do eléctrodo de gota suspensa de mercúrio, HMDE (Kemula and Kublik, 1958). A partir dessa década, a ASV tem vindo a ser bastante utilizada na determinação de quantidades vestigiais de metais apesar das suas várias limitações, tais como a abrangência, a toxicidade do mercúrio, a formação de compostos inter-metálicos e a adsorção de tensioactivos. Então, o futuro da ASV passa pela tentativa de eliminação dessas mesmas limitações.

O presente trabalho pretende evidenciar de que forma é que a ASV foi, é e será uma técnica de futuro em electroanálise mostrando, para o efeito, soluções fiáveis e de fácil aplicação.

Um dos piores problemas da ASV é a toxicidade do mercúrio. Este problema pode ser minimizado pelo uso de eléctrodos de filme de mercúrio. Desde os anos 70 (Florence, 1970) que o uso deste tipo de eléctrodos tem vindo a crescer substancialmente, mas apesar de haver vários investigadores a trabalhar nesta área, não existem, tanto quanto se saiba, estudos de sistematização sobre os efeitos de alguns parâmetros experimentais na reprodutibilidade, na morfologia da superfície do carbono vítreo, na quantidade de mercúrio depositada, na estabilidade mecânica e na sensibilidade dos eléctrodos de filme de mercúrio produzidos na presença e na ausência do ião tiocianato. Assim sendo, um dos objectivos que esteve na origem da presente tese é a apresentação de um protocolo simples e eficiente de preparação de filmes finos (espessuras na ordem dos *nm*) de mercúrio, depositados *in-situ* em meio de tiocianato, para a determinação ASV simultânea de chumbo e de cobre em amostras estuarinas. Para além disso, a presente tese apresenta uma grande inovação ao preparar eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *ex-situ* em meio de tiocianato. Até ao momento, todas as aplicações utilizando a abordagem *ex-situ* englobavam a utilização de eléctrodos de filme de mercúrio espessos (espessuras na ordem dos *μm*).

O futuro da ASV estará também na resolução do problema do bloqueio dos eléctrodos devido à presença de substâncias tensioactivas em amostras reais. Com o uso de eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados, para além de se evitar o bloqueio dos eléctrodos, ainda há a possibilidade de se poder melhorar a sensibilidade e de se fazer determinações selectivas. Desde o trabalho pioneiro de Lane e Hubbard com compostos moleculares, em 1973 (Lane and Hubbard, 1973a,b) que se tem vindo a

aplicar cada vez mais os eléctrodos quimicamente modificados para a determinação de metais vestigiais em amostras reais. Nunca esquecendo a necessidade de eliminar os efeitos negativos provocados pelos tensioactivos, aplicou-se no presente trabalho, pela primeira vez, eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *ex-situ* quimicamente modificados com o polímero de troca catiónica poli(4-estirenosulfonado de sódio), PSS-TMFE, para a determinação de metais vestigiais em amostras de águas estuarinas. Para além disso fez-se uma caracterização morfológica do PSS e comparou-se o desempenho deste tipo de eléctrodos com o eléctrodo de filme fino de mercúrio (TMFE) convencional e com o TMFE quimicamente modificado com o polímero comercial mais usado, o Nafion, sendo portanto este objectivo um ponto bastante relevante da presente dissertação.

Por fim, o último objectivo foi testar o desempenho e a aplicabilidade analítica de um eléctrodo de filme fino de mercúrio quimicamente modificado com uma combinação de dois polímeros de cargas opostas, o PSS e a poli-L-lisina.

REFERÊNCIAS

Florence, T. M., *Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated in situ*, J. Electroanal. Chem., 27 (1970) 273

Kemula, W., Kublik, Z., *Application de la goutte pendant de mercure à la détermination de minimes quantités de différents ions*, Anal. Chim. Acta, 18 (1958) 104

Lane, R. F., Hubbard, A. T., *Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents*, J. Phys. Chem., 77 (1973a) 1401

Lane, R. F., Hubbard, A. T., *Electrochemistry of chemisorbed molecules. II. Influence of charged chemisorbed molecules on the electrode reactions of platinum complexes*, J. Phys. Chem., 77 (1973b) 1411

1. Voltametria de redissolução

A voltametria surgiu a partir da polarografia, descoberta no início dos anos 20 pelo químico checo Jaroslav Heyrovsky (Heyrovsky, 1922), a quem foi atribuído, em 1959, o prémio Nobel da Química, pelo seu trabalho pioneiro em Química Analítica (Antunes, 1994).

A voltametria compreende um grupo de técnicas onde se monitoriza a intensidade de corrente devida a reacções electroquímicas que decorrem num eléctrodo estacionário de pequenas dimensões (eléctrodo de trabalho) em função do potencial eléctrico que lhe é aplicado. Quando o potencial aplicado é mantido ou alterado para um valor onde ocorre um processo faradaico envolvendo o eléctrodo e uma espécie química em solução (ou adsorvida), verifica-se o aparecimento de uma intensidade de corrente. O registo da intensidade de corrente gerada no eléctrodo de trabalho em função do potencial eléctrico aplicado, denomina-se voltamograma. O potencial é aplicado ao eléctrodo de trabalho segundo um determinado regime de transiente (ou de varrimento no tempo). Como se pode ver no esquema apresentado na figura 1.1, o potencial aplicado, E_{apl} , é controlado relativamente ao potencial do eléctrodo de referência, E_{ref} , e a corrente flui num circuito paralelo de polarização, entre o eléctrodo de trabalho (ET) e o eléctrodo auxiliar (EA) (cf. figura 1.1).

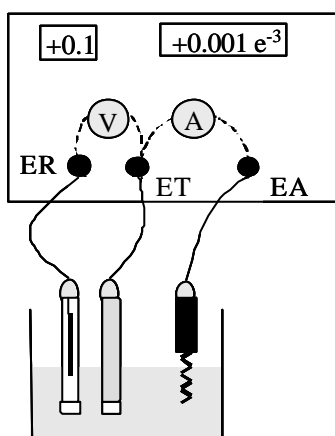


Fig. 1.1 Célula electroquímica de três eléctrodos usada em voltametria (Adaptado de Bard and Faulkner, 2001).

A voltametria de redissolução (SV) é uma das técnicas electroquímicas especialmente vocacionada para a determinação analítica de quantidades vestigiais de metais pesados em sistemas aquáticos naturais, tais como: rios, lagos, oceanos, águas intersticiais de sedimentos e águas residuais e de compostos orgânicos em matrizes alimentares, biológicas e farmacêuticas (Antunes, 1994). Tal é assim, pois é uma técnica que combina a acumulação, ou pré-concentração, não exaustiva do analito no próprio eléctrodo de trabalho com a aplicação dum varrimento que permite a reacção electródica da espécie acumulada, originando o sinal analítico. Podem-se atingir factores de pré-concentração de 10 a 10^4 vezes (Bard and Faulkner, 2001). Mantendo as condições de acumulação (pré-concentração) constantes, tais como a agitação, tempo de acumulação e o valor de potencial aplicado, a voltametria de redissolução pode ser usada na determinação da concentração duma espécie química, na solução, numa gama de concentração inferior a 10^{-6} M. Para além disso, pode também obter-se informação sobre a identidade da espécie.

A primeira referência às técnicas voltamétricas de análise por redissolução foi feita em 1931 por C. Zbinden (Zbinden, 1931), mas só a partir dos anos 50 é que a técnica se desenvolveu no sentido de proporcionar diferentes metodologias aplicáveis a variados analitos e diferentes matrizes, com melhoria dos limites de detecção (Antunes, 1994, Carapuça, 1998). Estes melhoramentos foram possíveis devido ao aparecimento do eléctrodo de mercúrio estático, nomeadamente o eléctrodo de gota suspensa de mercúrio (HMDE) no final dos anos 50 e, mais tarde, em 1970, com o aparecimento dos filmes de mercúrio. Também, por sua vez, a facilidade de execução, rapidez, baixo custo da aparelhagem, baixo consumo de amostra, capacidade de realização de determinações simultâneas, moderada selectividade e limites de detecção baixos (Antunes, 1994, Iliadou *et. al*, 1997, Carapuça, 1998, Fogg *et. al*, 2000) permitiram que a SV se tornasse uma técnica analítica competitiva.

A primeira técnica de redissolução a ser desenvolvida foi a voltametria de redissolução anódica, ASV, seguindo-se a voltametria de redissolução catódica, CSV, que são principalmente aplicadas, com o eléctrodo de mercúrio, à determinação de metais pesados e compostos de enxofre, respectivamente. A partir dos anos 70 desenvolveu-se a voltametria de redissolução catódica com acumulação adsortiva, AdSV, permitindo assim analisar espécies que não seriam possíveis de determinar

usando as outras duas técnicas voltamétricas mencionadas anteriormente, nomeadamente compostos orgânicos (Kissinger and Heineman, 1996).

As técnicas de voltametria de redissolução (SV) são usadas na determinação de quantidades vestigiais de variados compostos inorgânicos ou orgânicos, desde que sofram oxidação ou redução à superfície do eléctrodo depois de terem sido pré-concentrados no eléctrodo de trabalho. Assim, a análise voltamétrica com redissolução envolve um passo prévio de acumulação “*in situ*” da espécie electroactiva, isto é a acumulação é realizada no próprio eléctrodo de trabalho, seguida da sua análise voltamétrica quantitativa. Assim, as técnicas SV baseiam-se em duas etapas: a etapa de acumulação e a etapa de redissolução (ou de análise). A separar as duas etapas existe, normalmente, um período de equilibração (cf. fig. 1.2).

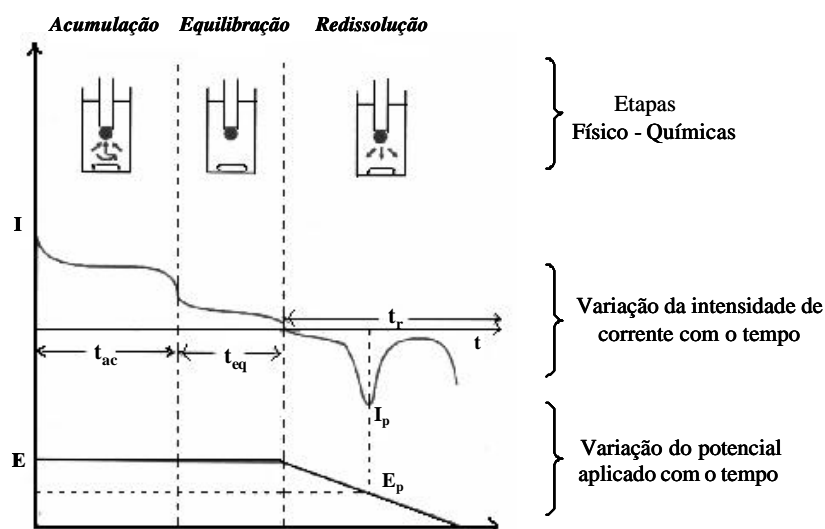


Fig. 1.2. Representação esquemática das etapas em SV com varrimento linear de potencial. Acumulação: tempo de acumulação, t_{ac} (s), potencial de acumulação, E_{ac} (V). Equilibração: tempo de equilibração, t_{eq} (s). Redissolução: tempo de redissolução, t_r (s), intensidade de corrente de pico, I_p (A) e potencial de pico, E_p (V) (Adaptado de Bard and Faulkner, 2001).

Na etapa de acumulação, a espécie a determinar é parcialmente acumulada na superfície do eléctrodo de trabalho ou é dissolvida neste, geralmente por aplicação de um potencial, denominado de acumulação (E_{ac}), durante um determinado tempo (t_{ac}), sob condições de convecção forçada. A acumulação pode ser electrolítica (por redução/oxidação do analito) ou envolver um processo físico-químico tal como, a adsorção ou a troca iónica, nestes casos podendo ou não envolver a aplicação de potencial no decurso da acumulação, ou ainda ser uma combinação desses dois processos, por exemplo, redução seguida de adsorção da espécie reduzida.

No período de equilibração ocorre uma homogeneização da concentração superficial ou volúmica do analito no eléctrodo de trabalho e serve também para assegurar que o passo de redissolução seja feito com a solução em repouso. Para isso, neste período suspende-se a agitação, mas o potencial aplicado mantém-se.

Na etapa de redissolução, a espécie é removida electroliticamente, por oxidação ou redução, por imposição de um varrimento de potencial adequado ao eléctrodo (dentro da sua janela de utilização). Durante a etapa de redissolução regista-se a intensidade da corrente (I) em função do potencial aplicado obtendo-se, no final, o voltamograma. O sinal electroquímico resultante apresenta-se sob a forma de um pico, mais ou menos simétrico. Se a corrente capacitiva (ver secção 1.3.1.1) for minimizada e as variações na altura e na largura do pico forem sempre constantes, para um determinado intervalo de potenciais, então, nestas condições, o pico voltamétrico resultante é geralmente simétrico. Em ASV em eléctrodo de gota de mercúrio ou em filme de mercúrio espesso, como durante a equilibração há a homogeneização da concentração do metal na amálgama, quando se faz a redissolução o pico “sofre” as consequências disso, pois fica dependente da difusão do metal amalgamado e assim, aparece com cauda posterior. Só em condições de “camada fina” (daí a vantagem dos filmes finos de mercúrio) é que o pico é simétrico (ou quando se trata de redissolução de algo adsorvido) (Bard and Faulkner, 2001).

Os picos são caracterizados pelo potencial de pico (E_p), pela corrente do pico (I_p) e pela largura a meia altura ($W_{1/2}$), como se mostra na figura 1.3. O parâmetro E_p dá uma informação qualitativa da identidade da espécie, I_p dá uma medida quantitativa da sua concentração e $W_{1/2}$ está relacionado com o número de electrões envolvidos na reacção

de eléctrodo e com a cinética do próprio processo (Zachowski *et. al*, 1986, Wong and Osteryoung, 1987, Aoki *et. al*, 1989).

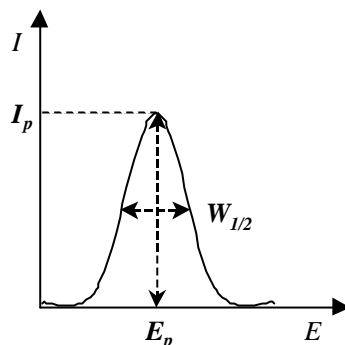


Fig. 1.3. Parâmetros usados na caracterização de um pico obtido por SV: intensidade de corrente de pico, I_p (A), potencial de pico, E_p (V) e largura a meia altura do pico, $W_{I/2}$ (V) (Antunes, 1994).

1.1. Classificação das técnicas voltamétricas de redissolução¹

As técnicas voltamétricas de redissolução (SV) desenvolveram-se a partir dos anos 50 e têm vindo a ser bastante aplicadas em análises químicas. O desenvolvimento tecnológico tanto ao nível dos eléctrodos de trabalho, que possibilitaram processos de acumulação mais eficientes, como uma maior facilidade de aquisição e tratamento de dados permitiram um abaixamento dos limites de detecção (grande sensibilidade), uma boa selectividade e capacidade de especiação (Antunes, 1994).

A tabela 1.1 apresenta a classificação das principais técnicas em SV.

¹ Note-se que será mantida a nomenclatura em inglês para simplificar a leitura do texto, tal como já foi referido no glossário de abreviaturas e símbolos. Será ainda de salientar que a designação das técnicas SV estão relacionadas com o passo de redissolução, nos casos de ASV (Anódica) e CSV (Catódica), mas no caso de AdSV, Ad refere-se ao passo de acumulação (Adsortiva).

As três técnicas SV mais comuns são a voltametria de redissolução anódica (ASV), a voltametria de redissolução catódica (CSV) e a voltametria de redissolução com acumulação adsortiva (AdSV).

Tabela 1.1. Classificação das principais técnicas em voltametria de redissolução (Adaptado de Fogg, 1994 e Carapuça, 1998).

Nome da técnica	Método de acumulação	Método de determinação/redissolução
Voltametria de redissolução anódica (ASV)	<i>Catódico</i> $\text{Hg} + \text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}(\text{Hg})$	<i>Anódico</i> $\text{M}(\text{Hg}) \rightarrow \text{Hg} + \text{M}^{n+} + ne$ (directo para M^{n+})
Voltametria de redissolução catódica (CSV)	<i>Anódico</i> $\text{Hg} + 2\text{HX} \rightarrow \text{HgX}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	<i>Catódico</i> $\text{HgX}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Hg} + 2\text{HX}$ (indirecto para HX)
Voltametria de redissolução com acumulação adsortiva (AdSV)	<i>Adsorção</i> $\text{O} \rightarrow \text{O}(\text{ads})$ $\text{R} \rightarrow \text{R}(\text{ads})$ $\text{M}^{n+} + \text{L} \rightarrow \text{ML}^{n+} \rightarrow \text{ML}^{n+}(\text{ads})$ <i>Catódico + Adsorção</i> $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{Red}(\text{ads})$	<i>Catódico</i> $\text{O}(\text{ads}) + ne \rightarrow \text{R}$ <i>Anódico</i> $\text{R}(\text{ads}) \rightarrow \text{O} + ne$ <u><i>Catódico</i></u> $\text{ML}^{n+}(\text{ads}) + ne \rightarrow \text{M} + \text{L}$ $\text{ML}^{n+}(\text{ads}) + ze \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{Red}$ <u><i>Anódico</i></u> $\text{ML}^{n+}(\text{ads}) \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{Ox} + ze$ <i>Catódico/Catalítico</i> $\text{ML}^{n+}(\text{ads}) + ne \rightarrow \text{ML}^{a+}(\text{ads})$ $\text{ML}^{n+}(\text{ads}) + \text{Z} \rightarrow \text{ML}^{a+}(\text{ads}) + \text{P}$ <i>Anódico</i> $\text{Red}(\text{ads}) \rightarrow \text{Ox} + ne$

1.1.1. Voltametria de redissolução anódica

A técnica ASV apareceu na segunda metade da década de 50, com o desenvolvimento do HMDE (Kemula and Kublik, 1958). É aplicável principalmente à determinação de metais pesados vestigiais, desde que, quando usado o HMDE, o metal a determinar seja solúvel no mercúrio (equação 1.1) e que a sua re-oxidação ocorra na janela de utilização do mercúrio. É o caso do cobre, do chumbo, do cádmio e do zinco (Sioda *et. al*, 1986)



O sinal analítico corresponde à oxidação do metal amalgamado para a solução. A formação da amálgama depende, principalmente, da solubilidade do metal no mercúrio. A tabela 1.2 apresenta valores de solubilidade de alguns metais no mercúrio. De um modo em geral, valores de solubilidade elevados indicam um aumento de sensibilidade nas determinações voltamétricas de redissolução.

Tabela 1.2. Solubilidade de alguns metais no mercúrio (Adaptado de Wang, 1985).

Elemento	Solubilidade no Hg (% atômica)
Ag	$6,6 \times 10^{-2}$
Al	$1,5 \times 10^{-2}$
Au	$1,13 \times 10^{-1}$
Cd	10,0
Cu	$6,0 \times 10^{-3}$
Mg	2,5
Mn	$7,0 \times 10^{-3}$
Ni	$2,1 \times 10^{-1}$
Pb	1,3
Pt	$1,0 \times 10^{-1}$
Sn	1,26
Zn	5,83

Normalmente o eléctrodo utilizado em ASV é o eléctrodo de gota de mercúrio suspensa, HMDE, com volumes de cerca de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$, que permitem alcançar limites de detecção na ordem dos 10^{-8} - 10^{-9} M , com tempos de acumulação de cerca de 30 minutos (Kissinger and Heineman, 1996). Só quando se quer descer os limites de detecção abaixo dos valores citados se torna necessário utilizar o eléctrodo de filme de mercúrio (MFE) rotativo, um desenvolvimento mais recente, pois o volume de eléctrodo é substancialmente inferior (volume típico de $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$), aumentando consequentemente a concentração de metal acumulado (préconcentração) (Bard, 1989, Antunes, 1994, Fogg, 1994, Carapuça, 1998, Brett and Brett, 1998). Obviamente, e pelo mesmo motivo, a utilização do MFE permite trabalhar nos níveis de concentração 10^{-8} - 10^{-9} M com tempos de acumulação substancialmente inferiores aos necessários com o HMDE (normalmente cerca de 5 minutos).

Embora menos comum, também é possível fazer determinações ASV de metais pesados usando eléctrodos sólidos, tais como eléctrodos de grafite ou de carbono vítreo (Brett and Brett, 1998), mas inerente a estes tipo de eléctrodos estão os problemas associados ao uso de eléctrodos sólidos, tais como:

- adsorção de impurezas / produtos intermediários que provocam uma diminuição da área activa do eléctrodo de trabalho, alteração da cinética da reacção em estudo e podem levar mesmo ao envenenamento do eléctrodo de trabalho;
- renovação exaustiva da superfície do eléctrodo através de polimentos manuais e, por vezes, devido à presença de impurezas é também necessário recorrer a limpezas químicas e/ou electroquímicas;
- irreprodutibilidade da área electroquimicamente activa inerente ao processo de renovação da superfície do eléctrodo (Brett e Brett, 1996).

No decurso do presente trabalho a voltametria de redissolução anódica é utilizada no desenvolvimento e aplicação de metodologias electroquímicas para a determinação de metais pesados em amostras estuarinas com salinidade variada, usando o eléctrodo de filme de mercúrio.

1.1.1.1. Vantagens da voltametria de redissolução anódica

A voltametria de redissolução anódica é uma técnica que rivaliza com a espectrofotometria de absorção atômica com chama (AAS) e com a espectrofotometria de absorção atômica com câmara de grafite (GFAAS) na determinação de metais pesados em quantidades vestigiais, nomeadamente em matrizes salinas.

A espectrofotometria de absorção atômica com chama surgiu em 1965 e é desde essa altura bastante aplicada na determinação de cerca de 60 a 70 elementos, embora o seu maior uso seja em estudos envolvendo metais pesados em amostras ambientais e biológicas (Day and Underwood, 1991, Gonçalves, 1996). Segundo Mart e seus colaboradores (Mart *et. al*, 1980) a possibilidade de se poder fazer uma pré-concentração electrolítica *in-situ* aliada a uma grande sensibilidade da voltametria de redissolução anódica favoreceu bastante o uso desta técnica em relação à espectrofotometria de absorção atômica com chama.

A espectrofotometria de absorção atômica com câmara de grafite é uma técnica que complementa a convencional técnica de absorção atômica com chama. Ela ganhou algum prestígio no campo da química analítica como uma técnica de rotina para a determinação de metais em vários tipos de amostras. Contudo, é ainda uma técnica bastante demorada, pois o programa para análise de metais é constituído por quatro partes: secagem da amostra, pré-tratamento, atomização e limpeza do sistema (Gonçalves, 1996).

As técnicas de absorção atômica sofrem algumas interferências, principalmente devido a efeitos de matriz que influenciam o processo de atomização. Desse modo, a determinação de metais vestigiais em matrizes complexas torna-se bastante limitada. Além disso, os limites de detecção destas técnicas são bastante mais altos, 10^{-6} - 10^{-7} M para a AAS e 10^{-8} - 10^{-9} M para a GFAAS, que os limites obtidos com a ASV (Day and Underwood, 1991, Gonçalves, 1996).

Por outro lado, a técnica ASV para além de ser bastante aplicada na determinação de metais pesados em amostras ambientais, como referido anteriormente, também tem uma grande importância porque alguns estudos de compreensão sobre especiação química (determinação das concentrações de elementos metálicos nas suas diferentes formas físico-químicas) baseiam-se no uso desta técnica (Sioda *et. al*, 1986).

1.1.1.2. Limitações da voltametria de redissolução anódica

1.1.1.2.1. Abrangência

Uma das limitações da ASV, quando usado o HMDE, é o facto de estar limitada a metais que formem uma amálgama com o mercúrio. Por outro lado, os estudos voltamétricos recorrendo a um eléctrodo de mercúrio estão reservados ao intervalo de potencial cujos limites anódico e catódico correspondem, respectivamente, à oxidação do próprio mercúrio e à redução do catião hidrogénio ou do catião presente no electrólito suporte (ver figura 1.4).

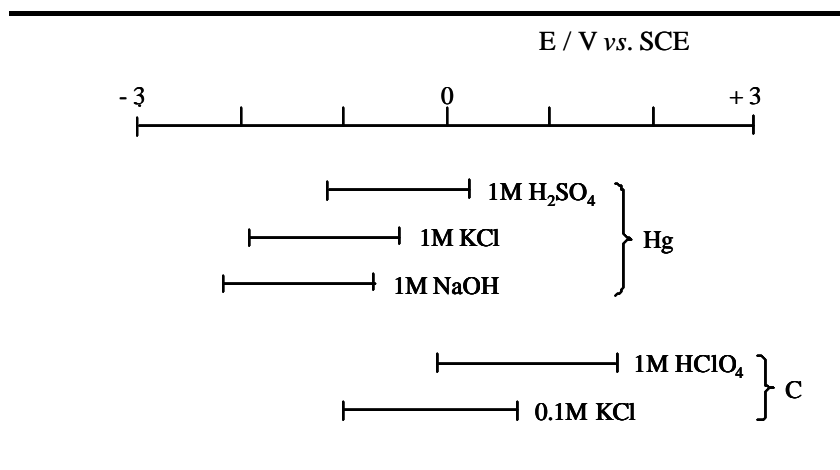


Fig. 1.4. Intervalos aproximados de potencial para o mercúrio (Hg) e para o carbono (C) em electrólitos aquosos (Adaptado de Brett and Brett, 1998)

Em certas condições, a janela de potencial de máxima amplitude para o eléctrodo de mercúrio poderá corresponder ao intervalo de potencial compreendido entre 0,3 e -2,0 V vs. o eléctrodo saturado de calomelanos. Atendendo ao valor no limite da região anódica, o estudo voltamétrico usando eléctrodos de mercúrio envolve, habitualmente e em exclusivo, a redução de espécies químicas (Brett e Brett, 1996).

Usando os eléctrodos sólidos de grafite ou de carbono vítreo em ASV, a janela de utilização é alargada. Contudo, tal como se referiu na secção 1.1.1 não se podem deixar de lado os problemas associados à sua utilização.

1.1.1.2.2. Toxicidade

A nível ambiental o uso de eléctrodos de mercúrio pode constituir um grave problema devido à sua elevada toxicidade. O mercúrio é um metal volátil, embora em pequena intensidade porque a sua densidade é alta, cerca de $13,6 \text{ g cm}^{-3}$ a 20°C (Glinka, 1988), mas os seus vapores são extremamente tóxicos. Embora o nível fatal de mercúrio não seja conhecido, uma exposição acima de $1\text{-}2 \text{ mg m}^{-3}$ de vapor de mercúrio elementar, por algumas horas pode causar bronquiolite química aguda e pneumonia (Sigeyuki *et. al*, 2000). Por essa razão, o mercúrio é considerado um poluente de alto risco, sendo regulado pela US-EPA (Unites States Environmental Protection Agency).

Uma alternativa ao mercúrio é o uso da ASV com eléctrodos sólidos de carbono, mas como foi dito anteriormente este tipo de eléctrodos abrangem uma série de problemas. Assim sendo, o problema de toxicidade do mercúrio em ASV continua a constituir um grave problema. Porém, a solução deste problema passa pela utilização de eléctrodos de filme fino de mercúrio (ver secção 1.2), onde já não existe o manuseio do metal líquido.

1.1.1.2.3. Formação de compostos inter-metálicos

Em ASV, nos casos em que o potencial aplicado na etapa de deposição é muito negativo podem ser co-depositados na solução amálgama, caso existam em solução, diferentes metais. Desses metais, e dependendo da sua concentração na amálgama, alguns formam compostos inter-metálicos, como por exemplo Cu-Zn. A ocorrência de compostos inter-metálicos constitui uma interferência, pois a sua oxidação no passo de redissolução ocorre, ou ao mesmo potencial de outros metais presentes na amostra, havendo deste modo sobreposição de sinais, ou ocorre a um potencial que coincide com

o potencial de oxidação de um dos metais constituintes do composto inter-metálico (Shuman and Woodward, 1976, Antunes, 1994).

Estas interferências podem ser eliminadas, ou pelo menos minimizadas, da seguinte forma (Antunes, 1994):

- diminuindo as quantidades de metais depositados no eléctrodo, usando tempos de acumulação baixos, principalmente no caso dos eléctrodos de filme de mercúrio para ficar longe do ponto de saturação e, deste modo, impossibilitar a formação dos compostos inter-metálicos ;

- diminuindo o potencial de acumulação, em valor absoluto, para um valor inferior ao potencial favorável à formação de compostos inter-metálicos;

- usando um terceiro elemento ou um agente complexante que tenha grande afinidade para com o metal interferente para que este não forme compostos inter-metálicos com os metais em estudo.

1.1.1.2.4. Adsorção de tensioactivos

A presença de tensioactivos, quer sejam compostos orgânicos e/ou colóides inorgânicos, em soluções de matrizes complexas constitui um problema na utilização das técnicas de redissolução. As substâncias tensioactivas interferem tanto na etapa de pré-concentração como na etapa de redissolução, uma vez que adsorvem na superfície do eléctrodo de trabalho formando uma barreira de difusão. Deste modo, o sinal analítico do metal é deslocado no eixo dos potenciais, para potenciais maiores em valor absoluto, e/ou aparece com menor intensidade (Kissinger and Heineman, 1996). Quando a quantidade de tensioactivos é elevada (vários *ppm*) o eléctrodo de trabalho fica totalmente bloqueado.

Tendo em conta os problemas associados à presença de substâncias tensioactivas na solução-amostra, estas devem ser removidas da solução antes da análise, quando se querem determinar iões metálicos. A remoção das substâncias tensioactivas pode ser feita irradiando as amostras com luz U.V. (van den Berg, 1986, van den Berg, 1991, Antunes, 1994, Kissinger and Heineman, 1996, Colombo and van den Berg, 1997), por mineralização ou por remoção cromatográfica com coluna C₁₈, por exemplo (Antunes,

1994). Pode-se ainda minimizar o efeito das substâncias tensioactivas adicionando sílica fumada, por redução do tempo de deposição ou fazendo uma escolha adequada do potencial de acumulação (van den Berg, 1991, Antunes, 1994). Contudo, a utilização da ASV por si só, não permite eliminar na totalidade os efeitos da presença de tensioactivos.

1.1.2. Voltametria de redissolução catódica

A técnica CSV foi desenvolvida nos anos 60 (Ball *et. al*, 1960). É aplicada apenas a compostos que formam sais ou complexos insolúveis de mercúrio, tais como, iões halogenetos, sulfuretos inorgânicos, cianetos, tióis, selénio e penicilinas (Sioda *et. al*, 1986, Brett and Brett, 1998) e envolve a oxidação do Hg do eléctrodo a Hg^{I} ou Hg^{II} formando sais/complexos com os ligandos, espécies essas acumuladas na superfície do eléctrodo (equação 1.2).



O sinal analítico corresponde à redução do mercúrio nesses mesmos sais/complexos, sendo o anião/espécie correspondente redissolvido para a solução. Os limites de detecção desta técnica são de 10^{-8} - 10^{-9} M para tempos de acumulação de 5 minutos.

Tal como a ASV, a CSV também não está restrita aos eléctrodos de mercúrio. Um exemplo é o uso de eléctrodos de prata na determinação de iões halogenetos e tióis (Kissinger and Heineman, 1996, Brett and Brett, 1998).

Comparando com a ASV, a CSV é uma técnica que é muito mais restrita em termos de analitos a analisar (Sioda *et. al*, 1986).

1.1.3. Voltametria de redissolução com acumulação adsortiva

A técnica AdSV apareceu nos anos 70 como extensão das técnicas anteriores e associada ao desenvolvimento de eléctrodos sólidos, nomeadamente os derivados de carbono (Antunes, 1994). Esta técnica pode ser aplicada à determinação indirecta de metais pesados, sob a forma de complexos e compostos orgânicos (Fogg, 1994, Colombo and van den Berg, 1997) e envolve a pré-concentração superficial por adsorção no eléctrodo de trabalho. O sinal analítico corresponde à redução / oxidação da espécie adsorvida ou então pode envolver, para além dum passo de redução, um processo catalítico (ver tabela 1.1). Utilizando a técnica AdSV, podem-se chegar a limites de detecção de 10^{-10} - 10^{-11} M, quando usado o HMDE (van den Berg, 1991, Brainina and Neyman, 1993, Carapuça, 1998).

A AdSV é extensivamente usada na determinação de variados compostos orgânicos de importância biológica, farmacêutica e ambiental, tais como, fenóis e compostos heterocíclicos de azoto e de enxofre (Kissinger and Heineman, 1996). A voltametria de redissolução catódica com acumulação adsortiva (AdCSV) com o HMDE é a técnica de redissolução com acumulação adsortiva mais usada na análise de metais vestigiais em águas do mar (van den Berg, 1991). Os ligandos mais usados em AdCSV para análise de cationes metálicos são: o catecol, a dimetilglioxima (DMG), a 8-hidroxiquinolina (oxina) e o pirrolidinadicarbamato de amónio (APDC).

No que diz respeito à determinação de metais vestigiais, existem algumas vantagens na utilização da AdCSV em relação à ASV:

- bastante mais sensível, pode chegar aos 10^{-10} - 10^{-11} M quando usado o HMDE (van den Berg, 1991, Brainina and Neyman, 1993) embora, usando o MFE, a técnica ASV também possa conseguir chegar a esses limites;
- não está, ao contrário da ASV, limitada pela formação de amálgama podendo-se determinar uma grande variedade de metais em quantidades vestigiais (Colombo and van den Berg, 1997, Iliadou *et. al*, 1997, Limson and Nyokong, 1997);
- permite determinar metais que, embora formem amálgama, apresentam potenciais redox extremos, fora da janela de utilização do eléctrodo de mercúrio (Limson and Nyokong , 1997).

Deleted: ¶

1.2. Eléctrodos de trabalho usados em voltametria de redissolução

A escolha do eléctrodo de trabalho a utilizar é muito importante, tendo em conta que dele muito depende a obtenção, não só, de elevada sensibilidade e baixos limites de detecção mas, também, de boa reprodutibilidade dos resultados. Para que se obtenham bons resultados é necessário que o eléctrodo de trabalho tenha as seguintes características (Brainina and Neyman, 1993):

- grande janela de potencial de utilização, incluindo um elevado sobrepotencial de activação para a decomposição do solvente/electrólito;
- baixa porosidade/rugosidade para que haja diminuição da corrente capacitiva (ver secção 1.3.1.1), correspondente a uma diminuição da corrente residual ou de fundo;
- baixa resistência óhmica;
- possibilitar uma regeneração da sua superfície com alguma facilidade ou ter capacidade anti-bloqueio, ou seja, resistir ao bloqueamento da superfície activa por interferentes.

A escolha de um material de eléctrodo depende também, em grande parte, da zona de potenciais úteis do eléctrodo no solvente particular empregue e das qualidades e pureza do material. A zona de potenciais úteis está limitada por um ou mais dos seguintes factores (Brett e Brett, 1996):

- decomposição do solvente;
- decomposição do electrólito de suporte;
- dissolução do eléctrodo ou formação de uma camada isoladora/semicondutora na sua superfície.

Os eléctrodos de mercúrio assumem um lugar de destaque como eléctrodos de trabalho, principalmente devido às seguintes características:

- facilidade em regenerar a superfície do eléctrodo de mercúrio (nos HMDE) e em obter um comportamento reprodutível;
- elevado sobrepotencial de libertação de H_2 (maior do que noutro material), o que se traduz numa ampla janela de potencial, especialmente na região de potenciais negativos, para o estudo de reduções de espécies químicas, em solventes próticos;
- baixa corrente capacitiva porque o mercúrio é um elemento líquido.

São muitos os eléctrodos, líquidos ou sólidos, usados em SV. A tabela 1.3 resume as principais características de alguns eléctrodos de trabalho usados em SV.

Tabela 1.3. Características de alguns eléctrodos de trabalho usados em voltametria de redissolução (adaptado de Antunes, 1994).

Eléctrodo	Características
HMDE	- Gota de mercúrio suspensa de um capilar, controlada por uma microválvula
MFE	- Suporte condutor com uma fina camada de mercúrio. O suporte mais usado é o de carbono vítreo - Rotativos ou estacionários
Eléctrodos sólidos	- Ouro, platina, carbono vítreo, irídio, grafite impregnada com cera, pasta de carbono, grafite pirolítica - Rotativos ou estacionários - Janelas de utilização incluem potenciais negativos e positivos
Eléctrodos quimicamente modificados	- Modificação da superfície, ou do corpo do eléctrodo pela incorporação de determinados compostos com fins específicos (aumento da resistência à obstrução, aumento da selectividade, aumento da capacidade de pré-concentração, electrocatálise)
Microeléctrodos	- Dimensões inferiores a 20 μ m de diâmetro - Platina, ouro, grafite pirolítica, irídio ou carbono vítreo e metal revestido com filme de mercúrio - Possibilita determinações <i>in vivo</i> em matrizes inorgânicas complexas, como os sedimentos, ou em matrizes de baixa condutividade

O eléctrodo de gota de mercúrio suspensa (HMDE) é um exemplo de um eléctrodo líquido. Este eléctrodo, que se tornou muito popular, foi desenvolvido por Kemula e Kublik (Kemula and Kublik, 1958) e consiste fundamentalmente numa pequena gota de mercúrio, com um raio normalmente não superior a 1 milímetro, suspensa na extremidade de um fio fino de mercúrio existente num capilar de vidro

associado a um reservatório. Neste tipo de eléctrodo, o metal é forçado a sair do capilar devido a um êmbolo, controlado por um parafuso micrométrico.

O HMDE apesar de ter uma superfície que é facilmente renovada, uma corrente capacitiva mínima e de ser bastante versátil, os picos que se encontram próximos uns dos outros são mal resolvidos e necessita de relativamente grandes quantidades de mercúrio, pois cada eléctrodo é uma gota de mercúrio elementar de volume aproximado de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ (Florence, 1970, Sioda *et. al*, 1986, Antunes, 1994, Metelka *et. al*, 2000).

Outro tipo de eléctrodo usado é o eléctrodo de mercúrio multimodo (MME) da Metrohm (Metrohm, 1995) (figura 1.5) na opção de HMDE, embora tal como sugere a designação também possa funcionar em modo de eléctrodo de mercúrio gotejante ou como eléctrodo de mercúrio de gota estática. O MME é um eléctrodo de trabalho bastante simples, versátil e seguro, largamente implementado nos equipamentos actuais, embora seja um equipamento bastante dispendioso. Neste eléctrodo, o mercúrio, proveniente de um reservatório e mantido sob pressão de azoto, percorre o capilar. O fluxo de mercúrio pelo capilar é controlado através de uma agulha de aço, impulsiona por um diafragma, que permite ou impede a passagem do mercúrio.

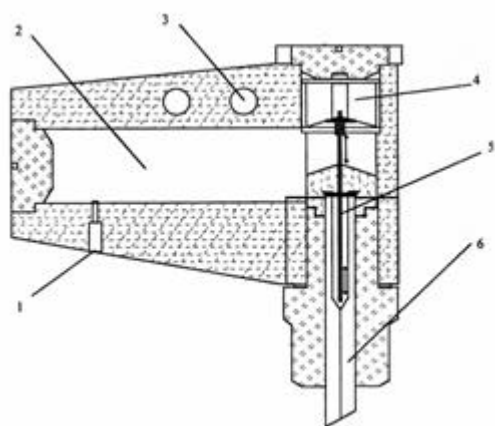


Fig. 1.5. Esquema do eléctrodo de mercúrio multimodo (MME) da Metrohm. 1- contacto eléctrico para ligação do eléctrodo ao equipamento electroquímico; 2- depósito de mercúrio; 3- entrada do gás inerte (azoto); 4- diafragma que faz movimentar a agulha de aço; 5- agulha de aço; 6- capilar de vidro (Metrohm, 1995).

Apesar da dificuldade de manipulação do mercúrio e da alta toxicidade deste metal líquido, foram desenvolvidos e posteriormente comercializados vários equipamentos, procurando aliar uma certa simplicidade, segurança e eficácia na utilização do eléctrodo de mercúrio com um acréscimo considerável de reprodutibilidade e rigor dos resultados. Contudo, principalmente devido a restrições ao nível da segurança ambiental, recentemente tem-se procurado minimizar o uso deste eléctrodo e a investigação científica tem procurado encontrar novos eléctrodos que possam substituir o de mercúrio. Os eléctrodos de filme de mercúrio são uma possível alternativa, pois, embora usem o mercúrio, não se trabalha directamente com ele na sua forma elementar, mas sim na sua forma iónica, solúvel em solução ácida. Além do mais, o volume gasto para formar o filme de mercúrio é bastante inferior ao volume de mercúrio usado para formar as gotas. No final da utilização, o mercúrio elementar do filme pode ser recuperado na sua forma solúvel.

Embora se possam usar vários suportes tais como, metais inertes como a platina, o níquel, o ouro ou o irídio, o carbono vítreo é o material sólido mais usado na preparação dos eléctrodos de filme de mercúrio devido às suas boas propriedades físicas e químicas, como será mostrado na secção seguinte. Este material por ser hidrofóbico (ver explicação da fig. 1.6) é completamente insolúvel no mercúrio (Nolan and Kounaves, 1999) e, por essa razão, quando o filme formado é fino, este é constituído por uma colecção de gotas.

A platina, o cobre, o ouro e a prata, como materiais de suporte, fornecem aos eléctrodos de filme de mercúrio propriedades mecânicas estáveis. No entanto, a dissolução desses substratos no mercúrio (Nolan and Kounaves, 1999) impedindo a formação de um filme de mercúrio puro, mas sim uma amálgama e o resultado da formação de compostos inter-metálicos com os metais (analitos) na deposição do filme reduzem a sua utilidade (Agra-Gutiérrez *et. al*, 1999). O irídio é muito bom substrato por ter alguma solubilidade no mercúrio, embora baixa, abaixo de 10^{-6} wt % (Guminski and Galus, 1986), pois permite a formação de filmes estáveis e sem grande formação de amálgama (Tercier *et. al*, 1995). Contudo, o irídio é extremamente caro (Brett and Brett, 1998) e, por isso, normalmente apenas é usado na produção de microeléctrodos com filme de mercúrio (Silva *et. al*, 1999).

Formatted

Formatted

O eléctrodo de filme de mercúrio (MFE) tem vindo a ser bastante usado, em comparação com o HMDE, porque oferece uma maior sensibilidade, uma pré-concentração mais eficiente, picos mais estreitos originando uma melhoria da resolução numa análise de multi-componentes e minimiza o uso de mercúrio (Florence, 1970, Sioda *et. al*, 1986, Wojciechowski and Balcerzak, 1990, Frenzel, 1993, Agra-Gutiérrez *et. al*, 1999, Nolan and Kounaves, 1999, Metelka *et. al*, 2000). Contudo, a utilização dos eléctrodos de filme de mercúrio engloba ainda variados problemas em termos de reprodutibilidade e das condições analíticas mais apropriadas à formação dos filmes de mercúrio. Todos os assuntos relacionados com os eléctrodos de filme de mercúrio serão explorados detalhadamente no capítulo seguinte.

A principal desvantagem do uso dos eléctrodos de mercúrio em geral é a capacidade de ficarem bloqueados por substâncias tensioactivas que adsorvem na superfície do eléctrodo, afectando tanto a corrente como o potencial de pico, assim como pode formar picos distorcidos (Hoyer and Florence, 1987, Diederich *et. al*, 1994, Vanickova *et. al*, 1994, Buckova *et. al*, 1996, Zen and Ting, 1996).

Uma forma de obviar a algumas das desvantagens dos eléctrodos de mercúrio, principalmente a adsorção de substâncias tensioactivas à superfície dos eléctrodos, é introduzir uma modificação química no eléctrodo. Assim, têm sido estudados eléctrodos de gota de mercúrio cobertos com membranas de diálise e eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados com membranas de diálise, com géis e com polímeros variados por forma a melhorar a capacidade anti-bloqueio e, se tal for possível, aliar ainda uma melhoria em termos de sensibilidade e selectividade (Bard, 1989). Este assunto será abordado mais detalhadamente no capítulo 3.

1.2.1. Eléctrodo de carbono vítreo

1.2.1.1. Propriedades gerais

Em 1962, Yamada e Sato (Yamada and Sato, 1962) sintetizaram um novo material carbonáceo a partir de resinas fenólicas o qual denominaram de carbono vítreo. O carbono vítreo é um material de carbono sintético formado a partir de resinas

fenólicas poliméricas (fenolformaldeído) pré-modeladas, sujeitas a um processo de aquecimento controlado em atmosfera inerte. O processo de carbonização começa com temperaturas acima dos 300 °C e envolve a remoção de oxigénio e de azoto. Este processo deverá ser efectuado através de um aquecimento lento (300-500 °C) para que assim se possa garantir que a difusão dos gases do interior do material para a superfície seja feita de uma forma lenta. Um aquecimento rápido pode provocar neste material pressões internas elevadas resultando na formação de bolhas ou rachas e algumas distorções (van der Linden and Dieker, 1980). Entre 500 e 1200 °C, o hidrogénio é gradualmente eliminado restando apenas o carbono.

Jenkins e Kawamura (Jenkins and Kawamura 1971) após vários estudos (difracção de raios-X e espectroscopia de infravermelho) à estrutura final do carbono vítreo concluíram que este é formado por moléculas aromáticas em forma de fita, orientadas ao acaso. Essas fitas podem-se empilhar, constituindo microfibrilhas que, por sua vez, se entrecruzam, torcem e dobram, formando a estrutura complexa do carbono vítreo, representada na figura 1.6.

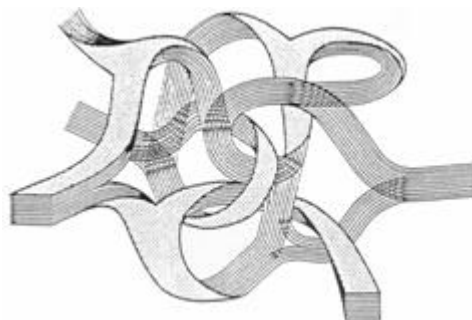


Fig. 1.6. Modelo esquemático da estrutura do carbono vítreo (adaptado de van der Linden and Dieker, 1980).

O carbono vítreo apresenta propriedades físicas e químicas interessantes, que levaram à sua grande utilização como eléctrodo: isotrópico, tem uma porosidade reduzida (0,35 % do volume total com o tamanho máximo de poro 1×10^{-7} m), é impermeável a gases (permeabilidade 10^{-11} - 10^{-12} cm² s⁻¹), é um bom condutor de

corrente eléctrica (resistividade $35-50 \times 10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}$) e é altamente resistente a ataques químicos (van der Linden and Dieker, 1980).

1.2.1.2. Características como eléctrodo de trabalho

O carbono vítreo foi aplicado, pela primeira vez, em electroquímica como material de eléctrodo por Zittel e Miller (Zittel and Miller, 1965). Este tipo de material tem sido intensamente utilizado como eléctrodo em determinações voltamétricas devido às seguintes características: simplicidade de manuseamento, sobrepotencial relativamente elevado para a evolução de hidrogénio, baixas correntes de fundo numa grande janela de potencial e custos relativamente reduzidos comparando com os eléctrodos de prata, ouro, platina ou de irídio (Florence, 1970, Stulikova, 1973, van der Linden and Dieker, 1980, Frenzel, 1993, Wu, 1994, Kissinger and Heineman, 1996, Agra-Gutiérrez *et. al*, 1999).

Os mesmos autores (Zittel and Miller, 1965) estudaram os limites de potencial de utilização², que variam de acordo com a composição da solução (figura 1.7). Com os eléctrodos de carbono vítreo, os limites de potencial de utilização na região catódica estendem-se para valores idênticos aos do eléctrodo de mercúrio (cf. fig. 1.4) e os limites de potencial de utilização na região anódica são comparáveis aos obtidos com eléctrodos de platina (van der Linden and Dieker, 1980).

Os eléctrodos de carbono vítreo têm a vantagem de poderem ser utilizados em intervalos de potencial onde os de mercúrio estão limitados, ou seja, na região anódica, e para além disso, nesta região não existem correntes residuais devidas à formação e dissolução de óxidos superficiais, como acontece com a platina, o que dificulta a utilização desta em estudos a potenciais muito anódicos. Este grande intervalo de potencial de utilização de $\sim 1\text{V}$ em solução aquosa, aliado à baixa corrente residual (derivada do pequeno grau de porosidade do material e da sua estabilidade química) faz com que o eléctrodo de carbono vítreo seja bastante aplicado em voltametria.

² Na definição do intervalo de potencial de utilização de um eléctrodo em uma determinada solução, usa-se o valor do potencial ao qual aparece uma corrente de $1 \text{ } \mu\text{A}$, correspondente à decomposição do solvente e/ou do electrólito suporte (Adams, 1969).

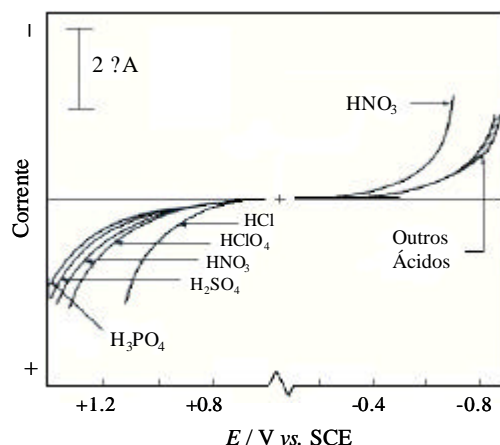


Fig. 1.7. Intervalos de potencial para o eléctrodo de carbono vítreo em vários electrólitos ácidos. Condições teste: concentrações 10^{-1} M para HCl, HNO₃ e HClO₄, 0,05 M para H₂SO₄ e 0,033 M para H₃PO₄. Velocidade de varrimento: $0,1 \text{ Vmin}^{-1}$. (Adaptado de van der Linden and Dieker, 1980)

Apesar das vantagens do eléctrodo de carbono vítreo, este sofre de algumas limitações, para além das desvantagens inerentes a todos os eléctrodos sólidos, (como descrito na secção anterior):

- impossibilidade de definir uma superfície de carbono vítreo única como a platina, o ouro, o mercúrio ou outros eléctrodos metálicos, uma vez que o carbono vítreo é sintetizado industrialmente. Deste modo, surgem diferenças entre os eléctrodos de carbono vítreo em termos de propriedades mecânicas, térmicas e eléctricas e na própria microestrutura e dos níveis de contaminação, ainda mais quando os eléctrodos são fabricados por diferentes empresas (Frenzel, 1993);

- para além da qualidade da manufactura do carbono vítreo, um factor a ter em consideração é o efeito do procedimento de polimento fino realizado na superfície do eléctrodo de carbono vítreo, pois o polimento influencia o estado da superfície do eléctrodo condicionando os seguintes factores: área, morfologia, grupos funcionais activos e presença de contaminantes. Desse modo, modificações na superfície do GCE podem provocar correntes de fundo indesejáveis e alterações na reprodutibilidade dos resultados, especialmente quando se compara resultados obtidos em dias diferentes (Engstrom and Strasser, 1984, Kamau, 1988, Carapuça, 1993);

- possibilidade de formação, por oxidação, de grupos funcionais à superfície do eléctrodo que são electroquimicamente activos. Esses grupos podem ser por exemplo, grupos carbonilo, quinonas/hidroquinonas, fenóis, peróxidos, aldeídos e éteres (Laser and Ariel, 1974, Kamau, 1988).

1.3. Técnicas electroquímicas

Apesar de existirem várias técnicas electroquímicas possíveis de utilizar no passo de detecção/determinação, deve-se ter sempre o cuidado de escolher aquela que, de certa forma, minimize a corrente residual (corrente capacitiva + corrente residual faradaica) e aumente a corrente faradaica medida, fazendo assim aumentar a sensibilidade. Para além disso, deve-se ter em atenção que os diferentes tipos de técnicas dão resultados que dependem da cinética e do mecanismo da reacção em causa.

As técnicas voltamétricas utilizadas no presente trabalho, voltametria de varrimento linear (incluindo a voltametria cíclica), voltametria de impulsos diferencial e a voltametria de onda quadrada, são todas técnicas que funcionam em regime de transiente e por variação periódica de corrente e de potencial. Por outro lado, a cronoamperometria, também usada no presente trabalho, funciona em regime de transiente por impulso de potencial.

Das técnicas electroquímicas apresentadas só a voltametria cíclica e a cronoamperometria é que não podem ser usadas em voltametria de redissolução. É de salientar que a presente tese tem como enfoque principal a voltametria de redissolução e, por essa razão, torna-se importante saber em que condições é que uma técnica electroquímica é mais apropriada a ser aplicada.

1.3.1. Voltametria de varrimento linear

Em voltametria de varrimento linear, LSV, o potencial aplicado aumenta linearmente, apenas numa direcção, desde um valor de potencial inicial, E_i , até um

determinado valor de potencial final, E_f , figura 1.8, a uma velocidade constante (Antunes, 1994, Carapuça, 1998).

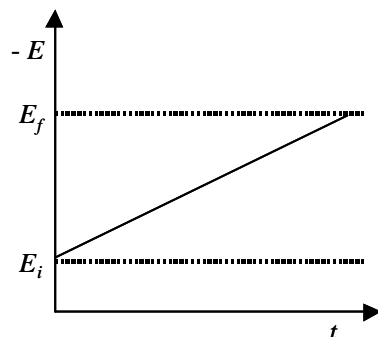
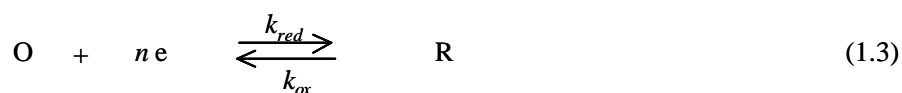


Fig. 1.8. Variação do potencial com o tempo em LSV.

No início, quando é aplicado o E_i , não há passagem de corrente, uma vez que o potencial não é suficientemente negativo (no presente exemplo, tratamos duma redução) para induzir a transferência electrónica. À medida que este toma valores mais negativos induz a redução de O para R no eléctrodo (equação 1.3), a corrente começa a passar e a constante de velocidade electroquímica, k_{red} , aumenta, observando-se, numa fase inicial, um aumento quase exponencial da intensidade de corrente com o valor de potencial.



Em LSV em estado estacionário, o aumento quase exponencial é seguido de uma estabilização no valor da intensidade de corrente, criando um patamar com o varrimento de potencial, ou seja, atinge-se um estado estacionário. Para que este estado seja atingido, é necessário que haja um fornecimento constante de espécie electroactiva para a superfície do eléctrodo a partir do seio da solução, ou seja, admite-se que as concentrações na superfície do eléctrodo não variam graças a um transporte de massa efectivo que mantém os perfis de concentração constantes. Este é, no entanto, um estado

limite que demora algum tempo a ser atingido (Zoski *et. al*, 1990). Seja como for, quando $v \neq 0$ define-se um máximo de corrente e a resposta LSV é um pico assimétrico como mostra a figura 1.9.

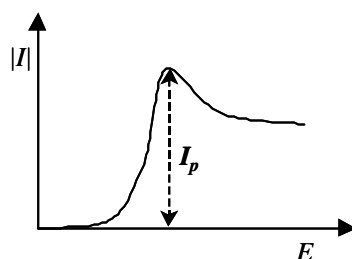


Fig. 1.9. Voltamograma típico de varrimento linear para um sistema reversível e para $v \neq 0$.

Devido à reacção de eléctrodo, regista-se uma corrente faradaica, I_F , na zona relevante de potencial onde ocorre a reacção de eléctrodo. Quando I_F é máxima este valor de corrente corresponde ao I_p . No caso de uma transferência electrónica reversível e admitindo uma difusão planar das espécies para o eléctrodo, a intensidade da corrente de pico, a 298 K, é dada pela equação de Randles-Sevcik³ (Southampton Electrochemistry Group, 1988):

$$|I_p| = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A c^? D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.4)$$

Através desta expressão conclui-se que a corrente de pico (faradaica) é proporcional à concentração da espécie electroactiva e à raiz quadrada da velocidade de varrimento⁴. Por essa razão, normalmente, em LSV usam-se velocidades da ordem dos 50 a 200 mV s⁻¹ de modo a melhorar a resolução de picos adjacentes e para aumentar a corrente faradaica (Brett e Brett, 1996).

³ I_p é a corrente de pico (A); n , o número de electrões por molécula; $c^?$, a concentração da espécie activa no seio da solução (mol cm⁻³); D , o coeficiente de difusão da espécie activa (cm² s⁻¹); v , velocidade de varrimento (V s⁻¹) e A , a área do eléctrodo (cm²).

⁴ No presente trabalho, segue-se a recomendação da IUPAC. Considerou-se corrente de redução como negativa e corrente de oxidação como positiva. Os valores de potencial negativos encontram-se à esquerda e os positivos mais à direita.

Em determinações voltamétricas (Brett e Brett, 1996) a intensidade de corrente medida experimentalmente inclui, não só a corrente faradaica dependente da concentração das espécies electroactivas como, também, uma corrente residual, I_R (ver secção 1.3.1.1).

Deleted: ¶

Em termos práticos, a principal utilização desta técnica de varrimento de potencial tem sido para a identificação de espécies presentes em solução, para a análise semi-quantitativa de velocidades de reacções e para determinar o coeficiente de difusão, D (Brett e Brett, 1996).

A voltametria de varrimento linear é usada como técnica de detecção em voltametria de redissolução, nomeadamente acoplada à ASV (LS-ASV) na determinação de metais pesados (Florence, 1980). Nestes casos, e especialmente se o analito for acumulado por adsorção, o voltamograma LSV levará a um pico mais ou menos simétrico, cuja área depende da concentração superficial, da velocidade de varrimento e da concentração da espécie activa no seio da solução (Brett e Brett, 1996).

No presente trabalho, a voltametria de varrimento linear foi usada tendo em vista a determinação da carga de mercúrio (Q_{Hg}) depositada na superfície do carbono vítreo. A determinação de Q_{Hg} permite ainda calcular, por estimativa, a espessura do filme de mercúrio por aplicação da Lei de Faraday⁵ (equação 1.5).

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (1.5)$$

1.3.1.1. Corrente residual

A corrente residual, I_R , é constituída pela corrente residual faradaica, I_{RF} , e pela corrente capacitiva, I_C , (equação 1.6).

Formatted

Formatted

Formatted

$$I_R = I_{RF} + I_C \quad (1.6)$$

⁵ N é a quantidade de mercúrio (mol); Q , a carga (C); n , o nº de electrões e F , a constante de Faraday ($9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$).

A corrente residual faradaica é constituída, não só pela corrente que se verifica nos extremos do intervalo de potencial de aplicabilidade do eléctrodo, mas também por correntes que podem ocorrer no interior desse intervalo originadas por reacções de oxidação/redução de impurezas electroactivas, eventualmente presentes em solução.

A corrente capacitiva surge porque na interface eléctrodo-solução se forma uma dupla camada eléctrica que funciona como um condensador, ou seja, como um acumulador de cargas (Bard and Faulkner, 2001).

Em voltametria com varrimento linear, a corrente capacitiva é dada por (Bard and Faulkner, 2001)⁶:

$$I_C = A C_d v \quad (1.7)$$

Formatted

Formatted

Como se pode verificar pela equação apresentada anteriormente, a corrente capacitiva é função da área do eléctrodo e da velocidade de varrimento. Como a corrente faradaica máxima ou de pico para uma espécie solúvel depende de $v^{1/2}$, não se podem usar velocidades de varrimento muito elevadas senão a contribuição da corrente capacitiva aumenta.

A relação I_p / I_C (equação 1.8) pode ser maximizada aumentando a concentração da espécie activa no seio da solução, utilizando velocidades de varrimento baixas e usando eléctrodos com áreas superficiais pequenas e com superfícies bastante lisas (Brett e Brett, 1996).

Formatted

Formatted

$$\frac{|I_c|}{|I_p|} = \frac{C_d v^{1/2} (10^{-5})}{2,69 n^{3/2} D^{1/2} c} \quad (1.8)$$

A utilização da voltametria de varrimento em SV associada a períodos de deposição mais longos, para que o sinal analítico se diferencie do ruído provocado pela corrente residual, pode também ser uma alternativa para minimizar os efeitos provocados pela corrente capacitiva (Antunes, 1994, Brett e Brett, 1996).

⁶ I_C é a corrente capacitiva (A); A , a área do eléctrodo (cm^2); C_d a capacidade diferencial da dupla camada ($\text{A cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}$) e v , a velocidade de varrimento (V s^{-1}).

Formatted

Quando se pretende determinar metais pesados (acima dos 5 nM) usando a LS-ASV por aplicação de 10 minutos de tempo de deposição, obtém-se picos de redissolução suficientemente bons com equipamentos bastante mais simples e mais baratos do que se se utilizasse, por exemplo a voltametria de impulsos diferencial (Florence, 1980).

1.3.2. Voltametria cíclica

Na voltametria cíclica, CV, a forma da onda de potencial vs. tempo aplicado é a mesma que é aplicada em LSV, mas o sentido do varrimento inicial é invertido após ter-se atingido um determinado tempo t_i , ao qual corresponde o potencial de inversão, E_i , como mostra a figura 1.10.

Geralmente, o potencial de inversão coincide com um dos valores máximo ou mínimo do intervalo de potencial de trabalho. O varrimento prossegue, assim, variando sucessivamente entre E_{max} e E_{min} . O gráfico resposta, corrente em função do potencial, chama-se voltamograma cíclico (Carapuça, 1998).

Se a representação gráfica de I_F em função de $v^{1/2}$ (ver equação 1.4) for uma recta que passa na origem, então o processo de transferência electrónica é reversível e controlado pela difusão do reagente.

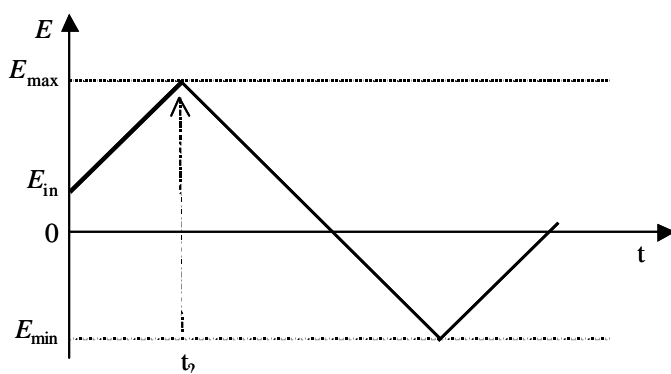


Fig. 1.10. Variação do potencial com o tempo em CV. O facto do sentido de varrimento inicial ser positivo é puramente ilustrativo (Adaptado de Brett and Brett, 1996 e Carapuça, 1998).

Para que se observe a reversibilidade num voltamograma é necessário que as espécies O e R (cf. equação 1.3) sejam ambas estáveis e que a cinética do processo de transferência electrónica seja rápida, de modo a garantir que para quaisquer valores de potencial e de velocidade de varrimento a transferência electrónica à superfície do eléctrodo está em equilíbrio, *i.e.*, as concentrações de O e R à superfície seguem a equação de Nernst⁷ (Southampton Electrochemistry Group, 1985, Kissinger and Heineman, 1996, Bard and Faulkner, 2001).

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^*}{c_R^*} \quad (1.9)$$

A figura 1.11 mostra um voltamograma cíclico para uma reacção reversível (Brett and Brett, 1998). Neste tipo de reacções, a relação entre a intensidade de corrente do pico anódico e do pico catódico, $|I_{p,a} / I_{p,c}|$, é igual a 1 e a diferença entre o potencial de pico anódico e o potencial de pico catódico, $|E_{p,a} - E_{p,c}|$, é igual a $57/n$ mV (Brett e Brett, 1996).

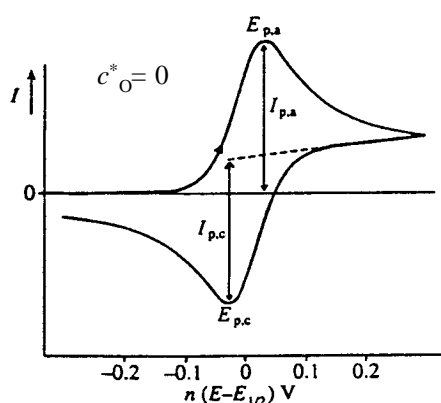


Fig 1.11. Voltamograma cíclico para uma reacção reversível. $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$: potencial de pico anódico e catódico, respectivamente, $I_{p,a}$ e $I_{p,c}$: intensidade de corrente do pico anódico e catódico, respectivamente (Brett e Brett, 1996).

⁷ E é o potencial de reacção (V); E° , o potencial formal a reacção em causa (V); R , a constante dos gases ($J mol^{-1} K^{-1}$); T , a temperatura (K); n , o número de electrões envolvidos na reacção; F , a constante de Faraday (C); c_O^* , a concentração superficial da espécie oxidada ($mol cm^{-2}$) e c_R^* , a concentração superficial da espécie reduzida ($mol cm^{-2}$)

Há situações em que, apesar da transferência electrónica ser um processo reversível, não se observa um pico inverso no voltamograma, simplesmente pelo facto de ocorrer uma reacção química rápida logo após a transferência de carga.

A voltametria cíclica é a técnica por excelência no diagnóstico de mecanismos de reacções electroquímicas, pois permite verificar se há adsorção na superfície do eléctrodo de trabalho, se estão a ocorrer reacções acopladas e se o processo é reversível, mas também é utilizada, tal como a LSV, na identificação de espécies presentes em solução e na análise semi-quantitativa de velocidades de reacções (Brett e Brett, 1996).

1.3.3. Cronoamperometria

A cronoamperometria, CA, é uma técnica em que se aplica um impulso de potencial ao eléctrodo de trabalho, desde um valor para o qual não ocorre reacção faradaica, E_1 , até um valor final, E_2 , ao qual ocorre uma redução ou oxidação, ou seja, até um potencial em que a reacção esteja a decorrer sob controlo por difusão (cf. fig. 1.12).

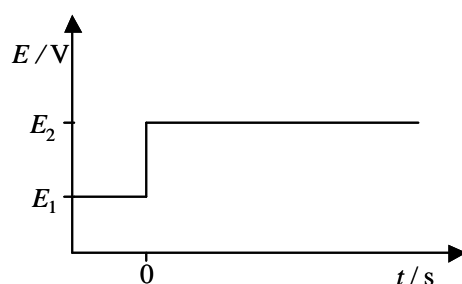


Fig. 1.12. Sinal aplicado em cronoamperometria.

A resposta é um transiente corrente-tempo que pode ser calculado resolvendo a 2ª Lei de Fick com as condições fronteira apropriadas e considerando o tipo de difusão em causa (planar ou esférica). Para a difusão planar obtém-se a seguinte equação

conhecida como a equação de Cottrell⁸ (Southampton Electrochemistry Group, 1988, Bard and Faulkner, 2001).

$$|I(t)| = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.10)$$

Para a difusão esférica obtém-se a equação de Cottrell (1.10), mais um tempo de correcção esférica, dependente do raio do eléctrodo.

$$|I(t)| = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{nFADc}{r} \quad (1.11)$$

Como se pode ver pela equação 1.10 a representação gráfica de I vs. $t^{-1/2}$ deverá ser linear e passar na origem (Southampton Electrochemistry Group, 1988). Esta relação é utilizada com frequência para verificar se um processo é reversível e controlado por difusão. O declive dessa recta permite obter o coeficiente de difusão da espécie ou, caso este valor seja conhecido, determinar o valor da área do eléctrodo. Quando se varia o potencial a dupla camada tem de ser carregada, dando lugar a uma corrente capacitiva. Assim sendo, torna-se necessário fazer uma correcção desta corrente (Southampton Electrochemistry Group, 1988).

Nas técnicas de impulsos, como a corrente capacitiva⁹ é proporcional a e^{-t/RC_d} e a corrente faradaica, como vimos anteriormente, é proporcional a $t^{-1/2}$ (Ramaley and Krause, 1969, Ellis, 1973), o decaimento da primeira, após a aplicação do impulso de potencial, é muito mais rápido que o da última (Ramaley and Krause, 1969, Ellis, 1973, Souza *et. al.*, 2003). Resulta disso a possibilidade da medição de I_F de um modo em que se reduz ao mínimo a influência de I_C , melhorando significativamente a sensibilidade (Osteryoung, 1983, Souza *et. al.*, 2003). A figura 1.13 apresenta as dependências de I_F e de I_C em relação ao tempo e ao ponto onde é realizada a medição de corrente,

⁸ I é a corrente (A); n , o número de electrões por molécula; F , a constante de Faraday (C); A , a área do eléctrodo (cm²); c , a concentração da espécie activa no seio da solução (mol cm⁻³); D , o coeficiente de difusão da espécie activa (cm² s⁻¹) e t , o tempo (s).

⁹ t é o tempo (s); R a resistência da solução (V A⁻¹) e C_d a capacidade diferencial da dupla camada (A cm⁻² V⁻¹ s).

considerando-se as técnicas de impulso. A corrente é medida numa fracção de tempo fixa chamada de período, τ .

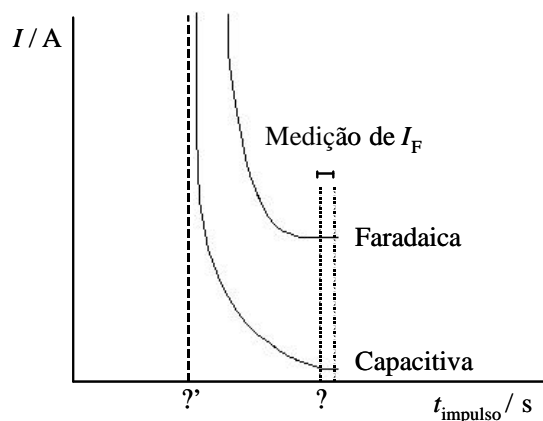


Fig. 1.13. Variação da corrente faradaica e da corrente capacitiva com o tempo, em técnicas de impulso (Adaptado de Souza *et. al*, 2003).

Formatted

Para além da abordagem descrita anteriormente, para as técnicas de impulsos de uma forma em geral, em relação à contribuição de I_C , em cronoamperometria, esta pode ser também minimizada por subtracção. Por exemplo, subtraindo ao voltamograma obtido com as espécies electroactivas o obtido com um electrólito de suporte (realizado nas mesmas condições experimentais). Deste modo, como as espécies electroactivas apenas contribuem com uma pequena fracção das espécies presentes na região interfacial reduzem-se grandemente os efeitos provocados pela corrente capacitiva (Brett and Brett, 1998).

A cronoamperometria, apesar de não ser uma técnica de redissolução, funciona como uma ponte para as técnicas de impulsos, voltametria de impulsos diferencial e de onda quadrada (Brett e Brett, 1996). No presente trabalho, a cronoamperometria foi usada tendo em vista a determinação da área superficial electroquimicamente activa dos eléctrodos de carbono vítreo usados.

1.3.4. Voltametria de impulsos diferencial

A voltametria de impulsos diferencial, DPV, foi desenvolvida por Nicholson e Shain nos anos 60 aplicada ao eléctrodo gotejante (Nicholson and Shain, 1964).

Em DPV, o sinal aplicado ao eléctrodo consiste numa rampa de potencial, em sistemas analógicos, ou numa escada de potencial, em sistemas digitais, à qual se sobrepõe, periodicamente, impulsos de igual amplitude, a (figura 1.14) (Brett and Brett, 1998). A velocidade de varrimento, v , desta técnica na versão digital é dada por $\Delta E / \Delta t$ (mVs^{-1}) e é tipicamente de 1-10 mVs^{-1} (Brett e Brett, 1996).

Como se mostra na figura 1.14, a corrente em DPV é medida momentos antes da aplicação de cada impulso, ponto 1, e quase no final do mesmo impulso, ponto 2, registando-se a corrente dada pela diferença entre as duas leituras, $I(2)-I(1)$, originando o voltamograma de impulsos diferencial (ΔI vs. E).

Habitualmente, a duração do impulso é cerca de 30-50 ms, sendo a amostragem da intensidade de corrente efectuada com base na intensidade de corrente faradaica, com a discriminação da corrente capacitiva. As intensidades de corrente obtidas antes e após a aplicação do impulso não são dois resultados pontuais, mas sim resultados obtidos, por integração, durante dois períodos de tempo idênticos (por exemplo, durante 20 ms). Esses períodos de tempo são escolhidos de forma a permitir que a intensidade de corrente capacitiva possa decair substancialmente (ver fig. 1.13) e, por conseguinte, se aumente a razão da intensidade de corrente faradaica sobre a intensidade de corrente não-faradaica (Brett e Brett, 1996, Souza *et. al*, 2003).

A amplitude do impulso pode variar entre os 10 e 100 mV, com cerca de 50 ms de duração, e repetem-se a uma cadência de 0,5 a 5 s. Geralmente a velocidade de varrimento do potencial da rampa é pequena (1 a 10 mVs^{-1}) pelo que durante o impulso, o potencial não varia significativamente (Antunes, 1994, Brett and Brett, 1998).

Foram realizados estudos de optimização relativamente aos vários parâmetros de varrimento por impulsos (Zachowski *et. al*, 1986) nas quais se concluiu, para um sistema reversível, que se maximiza a resolução, $I_p/W_{1/2}$, para $a = 50/n$ (mV) e $\Delta E = 10/n$ (mV).

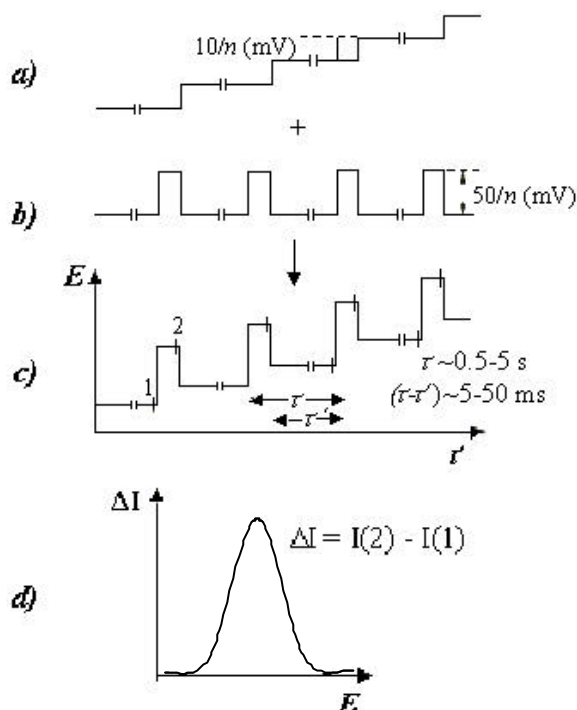


Fig. 1.14. Função de potencial aplicada em impulsos diferencial (DPV). O sinal de corrente é diferencial, dado por $\Delta I = I(2) - I(1)$: **a)** Escada de potencial de altura de degrau, ΔE , **b)** Impulsos de período τ e amplitude a , **c)** regime d.p. (soma dos dois regimes anteriores), **d)** voltamograma resultante da aplicação do regime d.p. (Adaptado de Brett and Brett, 1998).

Conseguida a discriminação da intensidade de corrente não-faradaica ou de carga, a voltametria de impulsos diferencial pode ser utilizada na determinação de quantidades vestigiais de espécies em solução, sendo os limites de detecção normalmente encontrados da ordem de 10^{-7} - 10^{-8} M (Willard *et. al*, 1988, Strobel and Heineman, 1989).

A voltametria de impulsos diferencial é uma técnica que é usada em voltametria de redissolução, nomeadamente acoplada à ASV (DP-ASV) na determinação de quantidades vestigiais de metais pesados (Florence, 1980) e em estudos de especiação (Donat *et. al*, 1994). Porém, em soluções que contenham oxigénio dissolvido, esta técnica não deve ser utilizada associada a eléctrodos de filme fino de mercúrio porque os picos de redissolução sofrem um abaixamento de sinal e a linha de base aumenta significativamente (Wojciechowski and Balcerzak, 1990).

Comparando com a LS-ASV, a DP-ASV oferece uma melhoria dos limites de detecção e uma redução da corrente capacitiva (Abdullah *et. al*, 1976), assim como uma melhor separação dos picos, uma melhor linha de base com uma consequente melhoria da medição das alturas de pico (Lund and Onshus, 1976). É, contudo, uma técnica lenta.

1.3.5. Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada, SWV, foi inventada em 1952 por Barker (Barker and Jenkins, 1952) para aplicação ao eléctrodo de mercúrio gotejante (DME) e, só nos anos 60, é desenvolvida por Ramaley (Ramaley and Krause, 1969), aplicada ao HMDE. No entanto, só a partir dos anos 70 é que a técnica se expandiu devido ao desenvolvimento tecnológico dos microprocessadores, pois a SWV é uma técnica digital (Borman, 1982, Osteryoung, 1983, Osteryoung and Osteryoung, 1985, Zachowski *et. al*, 1986, Osteryoung and O'Dea, 1986, Carapuça, 1998).

Formatted

A SWV é uma técnica em que há uma sobreposição de uma onda quadrada simétrica de frequência relativamente elevada a uma rampa de potencial em escada. Na primeira metade de cada período o impulso é aplicado no mesmo sentido da rampa e denomina-se por impulso directo, (ponto 1, fig. 1.15) na segunda metade de cada período o impulso é aplicado no sentido oposto à rampa e denomina-se por impulso inverso (ponto 2, fig. 1.15).

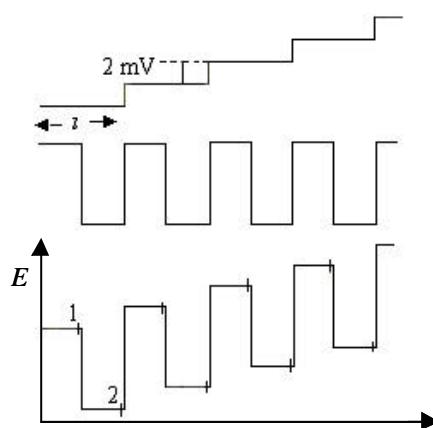


Fig. 1.15. Esquema dos impulsos de onda quadrada, (SWV) (adaptado de Brett and Brett, 1998).

A corrente é amostrada nos instantes finais do impulso directo, I_1 , e do impulso inverso, I_2 , registando-se a corrente total I , dada pela diferença entre as duas leituras (cf. figura 1.16).

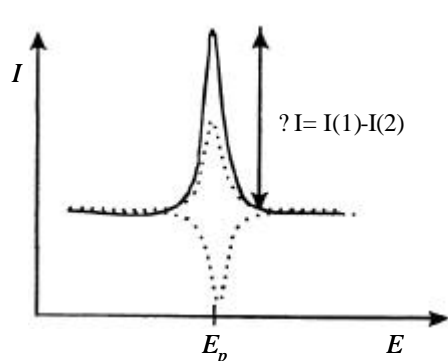


Fig. 1.16. Voltamograma típico da voltametria de onda quadrada, representando a intensidade de corrente total (linha a cheio) e as intensidades de corrente no impulso directo e inverso (linhas a tracejado) (adaptado de Brett and Brett, 1998).

As curvas de corrente-potencial apresentam um perfil bem definido e são, geralmente, simétricas porque as correntes são medidas no final de cada semi-período e as variações na altura e na largura do impulso de potencial são sempre constantes, para um determinado intervalo de potenciais (Souza *et. al*, 2003).

A intensidade de corrente, ao ser medida no final de cada impulso directo e inverso, permite minimizar (quase eliminar) a interferência da intensidade de corrente não-faradaica ou da carga (Ramaley and Krause, 1969, Souza *et. al*, 2003).

Por outro lado, usando a voltametria de onda quadrada, as intensidades de corrente, elevadas e instáveis, provocadas pela presença de oxigénio dissolvido na solução são automaticamente subtraídas. Assim, a intensidade de corrente total não é perturbada pela presença do oxigénio, como também não o é pelo transporte de massa por convecção, desde que o tempo característico desse transporte seja maior do que a duração do impulso voltamétrico.

A intensidade de corrente total, medida no pico voltamétrico, é proporcional à concentração da espécie electroactiva e o potencial do pico é igual ao potencial de meia-onda característico dessa espécie ($E_{1/2}$), para sistemas reversíveis. A velocidade de

Formatted

varrimento, v , desta técnica é dada por $f \times \Delta E$ (mV s^{-1}) e pode atingir valores máximos de 20000 mV s^{-1} . A intensidade de corrente depende do tempo ou da frequência. Portanto, elevando a frequência, aumenta-se a intensidade de corrente e consequentemente a sensibilidade. A escolha da frequência está, no entanto, limitada pela capacidade dos amplificadores operacionais usados no potenciostato.

O resultado de estudos de optimização (Zachowski *et. al*, 1986) sobre a SWV levou à conclusão que se obtém valores significativamente maiores de I_p aplicando $\Delta E = 10/n$ (mV).

A voltametria de onda quadrada é uma técnica frequentemente usada em voltametria de redissolução, nomeadamente acoplada à voltametria de redissolução anódica (SW-ASV), pois oferece várias vantagens, comparativamente à DP-ASV apesar dos limites de detecção serem da mesma ordem de grandeza dos referidos para a DPV (10^{-7} - 10^{-8} M) (Strobel and Heineman, 1989). As vantagens são: *i*) a rapidez de análise, o que também significa que as soluções não precisam de ser desarejadas porque o oxigénio não tem tempo de difundir para a superfície do eléctrodo durante o varrimento e, desse modo contribuir para o sinal (tipicamente 1-2 s) e para a sensibilidade do método (Wojciechowski and Balcerzak, 1990, Brett e Brett, 1996, Brett and Brett, 1998, Carapuça, 1998), *ii*) elevada sensibilidade especialmente para reacções reversíveis e um menor consumo de espécies electroactivas (Brett e Brett, 1996, Carapuça, 1998), *iii*) uma discriminação mais eficiente contra a corrente capacitiva (Wojciechowski and Balcerzak, 1991, Economou and Fielden, 1993, Souza *et. al*, 2003), *iv*) redução dos problemas de bloqueio do eléctrodo (Brett and Brett, 1998) e *v*) possibilidade de obter informações análogas às obtidas utilizando a voltametria cíclica por observação dos sinais obtidos no sentido directo e inverso (Osteryoung and Osteryoung, 1985, Souza *et. al*, 2003).

A SWV é uma técnica óptima para a análise de substâncias com eléctrodos de filme de mercúrio, pois como a redissolução das espécies electroactivas é praticamente superficial, não depende da difusão do metal na amálgama (Florence, 1986), e, por essa razão, é possível usar técnicas de varrimento rápidas sem que as correntes residuais contribuam significativamente (Frenzel, 1993).

Apesar de todas as vantagens em se usar a SWV, esta apresenta algumas limitações:

- se a amplitude do impulso de onda quadrada for inferior a $50/n$ mV, ocorre a diminuição de I_F sem, contudo, melhorar a sua resolução. Porém, amplitudes superiores a $50/n$ mV originam picos largos sem aumentar significativamente a sua altura, ou seja, a sensibilidade (Osteryoung and Osteryoung, 1985, Zachowski *et. al.*, 1986). Assim sendo, o valor de amplitude de $50/n$ mV, para um processo reversível, permite obter uma boa resolução e uma boa sensibilidade, independentemente do período de onda quadrada, pois maximiza $I_p/W_{1/2}$.

Formatted

Formatted

Formatted

1.4. Apontamento final

Neste capítulo foi abordado o historial da voltametria de redissolução, nomeadamente da ASV na determinação de metais vestigiais. contendo algumas vantagens, mas ao mesmo tempo muitas limitações. A questão que se coloca agora é: “Qual o futuro da ASV?”.

Para tentarmos chegar ao futuro da ASV vamos tentar eliminar algumas das limitações desta técnica referidas anteriormente.

O problema da abrangência da ASV devido à utilização de eléctrodos de mercúrio, que apenas faz determinações de espécies que sejam solúveis no mercúrio, pode ser ultrapassado pela utilização da AdCSV. Como vimos anteriormente, a AdCSV não está limitada pela formação de amálgama e permite determinar metais que, embora formem amálgama, apresentam potenciais redox extremos, fora da janela de utilização do eléctrodo de mercúrio.

O problema da toxicidade do mercúrio em ASV é minimizado pela utilização de eléctrodos de filme de mercúrio. Este tipo de eléctrodos apesar de ainda usarem o mercúrio, este encontra-se na sua forma iónica solúvel em solução ácida e em muito menor quantidade.

Ao longo dos tempos tentou-se resolver algumas limitações da ASV, mas o futuro desta técnica passa pela eliminação do efeito de substâncias tensioactivas, quer sejam orgânicas ou inorgânicas (na forma de colóides), que possam adsorver na superfície dos eléctrodos, e tal pode ser alcançado com o uso de eléctrodos quimicamente modificados. Assim, a utilização de eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados, para além de evitar, ou minimizar, o bloqueio dos

eléctrodos, inclui ainda a possibilidade de se poder melhorar a sensibilidade e de se fazer determinações selectivas, dependendo da escolha do modificador químico.

1.5. Referências

Abdullah, M. I., Berg, B. R., Klimek, R., *The determination of zinc, cadmium, lead and copper in a single sea-water sample by differential pulse anodic stripping voltammetry*, Anal. Chim. Acta, 84 (1976) 307

| Adams, R. N., *Carbon paste electrodes*, Anal. Chem., 30 (1958) 1576

Formatted

Formatted

Adams, R. N., *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969

Agra-Gutiérrez, C., Hardcastle, J. L., Ball, J. C., Compton, R. G., *Anodic stripping voltammetry of copper at insonated glassy carbon-based electrodes: application to the determination of copper in beer*, Analyst, 124 (1999) 1053

Formatted

Antunes, M. C. G., *Voltametria de redissolução. Aplicações analíticas*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, 1994, Cap. 2-4

Aoki, K., Maeda, K., Osteryoung, J., *Characterization of Nerstian square-wave voltammograms*, J. Electroanal. Chem., 272 (1989) 17

Formatted

| Ball, R. G., Manning, D. Z., Menis, O., *Determination of chloride by cathodic stripping polarography. Application to solutions of uranyl sulfate*, Anal. Chem., 32 (1960) 621

Formatted

Bard, A. J., *Electroanalytical chemistry-A series of advances*, Marcel Dekker, Inc., Vol. 16, 1989, Cap. III

Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, Cap. 5 e 11

| Barker, G. C., Jenkins, I. L., *Square wave polarography*, Analyst, 77 (1952) 685-691

Formatted

Formatted

| Barlett, P. N., Denault, G., Sousa, F. B., *A study of the preconcentration and stripping voltammetry of Pb(II) at carbon electrodes*, Analyst, 125 (2000) 1135

Formatted

| Batley, G. E., Florence, T. M., *An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry*, J. Electroanal. Chem., 55 (1974) 23

| Borman, S. A., *New electrochemical pulse techniques*, Anal. Chem., 54 (1982) 705A

Formatted

Brainina, Kh., Neyman, E., *Electroanalytical stripping methods*, John Wiley & Sons, Inc., Canada, Vol. 126, 1993, Cap. 2, 3

Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., *Electroanalysis*, Oxford Science Publications, New York, 1998, Cap. 4

Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*, Livraria Almedina, Coimbra, 1996, Cap. 7 e 9

Bucková, M., Vanicková, M., Labuda, J., *Some analytical properties of the Nafion-coated mercury film electrode*, *Chem. Papers*, 50 (1996) 279

Formatted

Carapuça, H. M. C. S., *Comportamento electroquímico do ião nitroprussiato-Estudos mecanísticos e aplicações analíticas*, Universidade de Aveiro, Tese de Doutoramento, 1998, Cap. 2 e 3

Colombo, C., van den Berg, C. M. G., *Simultaneous determination of several trace metals in seawater using cathodic stripping voltammetry with mixed ligands*, *Anal. Chim. Acta*, 337 (1997) 29

Daniele, S., Bragato, C., Baldo, M. A., *An approach to the calibrationless determination of copper and lead by anodic stripping voltammetry at thin mercury film microelectrodes. Application to well water and rain*, *Anal. Chim. Acta*, 346 (1997) 145

Formatted

Day, R. A. and Underwood, A. L., *Quantitative analysis*, Prentice-Hall, Inc., USA, 6th Ed., 1991, Cap. 14

Diederich, H.-J., Meyer, S., Scholz, F., *Automatic adsorptive stripping voltammetry at thin-mercury film electrodes (TMFE)*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 670

Formatted

Donat, J. R., Lao, K. A., Bruland, K. W., *Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach*, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1994) 547

Formatted

Economou, A., Fielden, P. R., *Square wave adsorptive stripping voltammetry on mercury film electrodes*, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 27

Formatted

Engstrom, R. C., Strasser, V. A., *Characterization of electrochemically pre-treated glassy carbon electrodes*, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 136

Formatted

Ellis, W. D., *Anodic stripping voltammetry*, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 131A

Formatted

Formatted

Fischer, A. C., *Electrode dynamics*, Oxford University Press Inc., New York, 1996

Formatted

Fischer, E., van den Berg, C. M. G., *Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate*, *Anal. Chim. Acta*, 385 (1999) 273

Formatted

Florence, T. M., *Comparison of linear scan and diferential pulse anodic stripping voltammetry at a thin mercury film glassy carbon electrode*, *Anal. Chim. Acta*, 119 (1980) 217

Formatted

Florence, T. M., *Electrochemical approaches to trace speciation in waters - A review*, *Analyst*, 111 (1986) 489

Florence, T. M., *Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated in situ*, *J. Electroanal. Chem.*, 27 (1970) 273

Formatted

Fogg, A. G., *Adsorptive stripping voltammetry or cathodic stripping voltammetry? Methods of accumulation and determination in stripping voltammetry*, *Analyt. Proceed. Including Communic.*, 31 (1994) 313

Formatted

Fogg, A. G, Zanoni, M. V. B., Barros, A. A., Rodrigues, J. A., Birch, B. J., *Aspects of cathodic stripping voltammetry at the hanging mercury drop electrode and in non-mercury disposable sensors*, *Electroanal.*, 12 (2000) 1227

Formatted

Frenzel, W., *Mercury films on glassy carbon support: attributes and problems*, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 123

Formatted

Glinka, N., *Química geral*, Editora Mir, Moscovo, 1988, Cap. XIX

Formatted

Golimowski, J., Valenta, P., Stoeppler, M., Nurnberg, H. W., *A rapid high-performance analytical procedure with simultaneous voltammetric determination of toxic trace metals in urine*, *Talanta*, 26 (1979) 649

Formatted

Gonçalves, M. L. S. S., *Métodos instrumentais para análise de soluções. Análise quantitativa*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 3ª Ed., 1996, Cap. 4

Guminski, C., Galus, Z., *Solubility data series – Metals in mercury*, Pergamon Press : Oxford, UK, 1986

Formatted

Heyrovsky, J., *J. Chem. Listy*, 16 (1922) 256, citado em Fleet, B., Gunasingham, H., *Electrochemical sensors for monitoring environmental pollutants*, *Talanta*, 39 (1992) 1449

Formatted

Hoyer, B., Florence, T. M., *Application of polymer-coated glassy carbon electrodes to the direct determination of trace metals in body fluids by anodic stripping voltammetry*, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2839

Iliadou, E. N., Girousi, S. T., Dietze, U., Otto, M., Voulgaropoulos, A. N., Papadopoulos, C. G., *Simultaneous determination of nickel, cobalt cadmium, lead and copper by adsorptive voltammetry using 1- phenylpropane-1-pentylsulfonylhydrazone-2-oxime as a chelating agent*, *Analyst*, 122 (1997) 597

Formatted

- Jenkins, G. M., Kawamura, K., *Nature*, 231 (1971) 175, citado em van der Linden, W. E., Dieker, J. W., *Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry*, Anal. Chim. Acta, 119 (1980) 1 Formatted
- Kamau, G. N., *Surface preparation of glassy carbon electrodes*, Anal. Chim. Acta, 207 (1988) 1 Formatted
Formatted
- Kemula, W., Kublik, Z., *Application de la goutte pendant de mercure à la détermination de minimes quantités de différents ions*, Anal. Chim. Acta, 18 (1958) 104 Formatted
- Kissinger, P. T., Heineman, W. R., *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2nd Ed., 1996, Cap. 3, 10 e 24
- Laser, D., Ariel, M., *The anodic behavior of glassy carbon in acid solution. A spectroelectrochemical study*, J. Electroanal. Chem., 52 (1974) 291 Formatted
- Limson, J., Nyokong, T., *Substituted catechols as complexing agents for the determination of bismuth, lead, copper and cadmium by adsorptive stripping voltammetry*, Analytica Chimica Acta 344 (1997) 87 Formatted
- Lund, W., Onshus, D., *The determination of copper, lead and cadmium in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry*, Anal. Chim. Acta, 86 (1976) 109 Formatted
- Lund, W., Salberg, M., *Anodic stripping voltammetry with the Florence mercury film electrode. Determination of copper, lead and cadmium in sea water*, Anal. Chim. Acta, 76 (1975) 131 Formatted
- Mart, L., Nurnberg, H. W., Valenta, P., *Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters*, Fresenius J. Anal. Chem., 300 (1980) 350 Formatted
- Metelka, R., Vytras, K., Bobrowski, A., *Effect of the modification of mercuric oxide on the properties of mercury films at HgO-modified carbon paste electrodes*, J. Solid State Electrochem., 4 (2000) 348
- Metrohm, *Metrosensor Electrodes*, Metrohm Ltd. CH-9101 Herisau, Switzerland, 1995
- Nicholson, R. S., Shain, I., *Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems*, Anal. Chem., 36 (1964) 706 Formatted
- Nolan, M. A., Kounaves, S. P., *Effects of chloride ion concentration on mercury (I) chloride formation during ex situ and in situ mercury deposition with selected electrode substrates and electrolytes*, Anal. Chem., 71 (1999) 1176 Formatted
- Osteryoung, J., *Pulse voltammetry*, J. Chem. Educ., 60 (1983) 296 Formatted
Formatted

- | Osteryoung, J. and O'Dea, J. J., *Square wave voltammetry*, in Bard, A. J. (ed.), *Electroanalytical chemistry-A series of advances*, Marcel Dekker, Inc., Vol. 14, 1989 Formatted
- | Osteryoung, J. G., Osteryoung, R. A., *Square wave voltammetry*, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 101A Formatted
Formatted
Formatted
- | Pedrero, M., Casado, B., Manuel de Villena, F. J., Pingarrón, J. M., *Determination of dinoseb by adsorptive stripping voltammetry using a mercury film electrode*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 546
- | Ramaley, L., Krause, M. S., *Theory of square wave voltammetry*, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1362 Formatted
Formatted
- | Sahlin, E., Jagner, D., Ratana-Ohpas, R., *Mercury nucleation on glassy carbon electrodes*, *Anal. Chim. Acta*, 346 (1997) 157 Formatted
- | Shuman, M. S., Woodward Jr., G. P., *Intermetallic compound formation between copper and zinc in mercury and its effects on anodic stripping voltammetry*, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1979
- | Sigeyuki, A., Eto, K., Kurisaki, E., Gunji, H., Hiraiwa, K., Sato, M., Sato, H., Hasuiki, M., Hagiwara, N., Wakasi, *Acute inorganic mercury vapor inhalation poisoning*, *Pathol. Internat.*, 50 (2000) 169 Formatted
- | Silva, P. R. M., El Khakani, M. A., Chaker, M., Champagne, G. Y., Chevalet, J., Gastonguay, L., Lacasse, R., Ladouceur, M., *Development of Hg-electroplated-iridium based microelectrode arrays for heavy metal traces analysis*, *Anal. Chim. Acta*, 385 (1999) 249-255 Formatted
- | Silva, C. L., Masini, J. C., *Determination of Cu, Pb, Cd, and Zn in river sediment extracts by sequential injection anodic stripping voltammetry with thin mercury film electrode*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367 (2000) 284 Formatted
- | Sioda R. E., Batley, G. E., Lund, W., Wang, J., Leach, S. C., *Electrolytic preconcentration in instrumental analysis*, *Talanta*, 33 (1986) 421 Formatted
Formatted
- | Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985, Cap. 2 e 5 Formatted
- | Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th ed., Saunders College Publishing, USA, 1996
- | Souza, D., Machado, S. A. S., Avaca, L. A., *Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos*, *Quim. Nova*, 26 (2003) 81 Formatted
- | Strobel, H. A., Heineman, W. R., *Chemical instrumentation: a systematic approach*, 3rd ed., Wiley Interscience, 1989

Stuliková, M., *The deposition and stripping of mercury on a glassy carbon rotating disk electrode*, J. Electroanal. Chem., 48 (1973) 33

Formatted

Stuliková, M., Vydra, F., *Voltammetry at disk electrodes and its analytical application. Part II: The use of the second harmonic alternating current technique for stripping analysis at rotating disk electrodes*, J. Electroanal. Chem., 42 (1973) 127

Tercier, M.-L., Parthasarathy, N., Buffle, J., *Reproducible, reliable and rugged mercury-plated Ir-based microelectrode for in-situ measurements in natural waters*, Electroanal., 7 (1995) 55

van den Berg, C. M. G., *Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters*, Anal. Chim. Acta, 250 (1991) 265

Formatted

van den Berg, C. M. G., *Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltammetry of complexes with 8-hydroxyquinoline*, J. Electroanal. Chem., 215 (1986) 111

van der Linden, W. E., Dieker, J. W., *Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry*, Anal. Chim. Acta, 119 (1980) 1

Formatted

Vanicková, M., Labuda, J., Paulovicová, E., Fisera, M., *Performance of the nafion-coated mercury film electrode in the determination of heavy metals in samples containing surfactants*, Chem. Anal. (Warsow), 39 (1994) 615

Formatted

Zachowski, E. J., Wojciechowski, M., Osteryoung, J., *The analytical application of square-wave voltammetry*, Anal. Chimica Acta, 183 (1986) 53

Formatted

Zittel, H. E., Miller, F. J., *A glassy carbon electrode for voltammetry*, Anal. Chem., 37 (1965) 200

Formatted

Formatted

Zbinden, C., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 13 (1931) 35, citado em Wang, J., in *Stripping analysis – principles, instrumentation and application*, VCH Publishers, 1985

Zen, J.-M., Ting, Y.-S., *Square-wave voltammetric stripping analysis of lead (II) at a Nafion/copper-mercury film electrode*, Anal. Chim. Acta, 332 (1996) 59

Formatted

Zoski, C. G., Bond, A. M., Allinson, E. T., Oldham, K. B., *How long does it take a microelectrode to reach a voltammetric steady state?*, Anal. Chem., 62 (1990) 37

Formatted

Wang, J., *Stripping analysis – principles, instrumentation and application*, VCH Publishers, 1985, Cap. 1

Wang, J., Greene, B., *Reliability of background current subtraction in anodic stripping voltammetry at mercury film electrodes*, Anal. Chim. Acta, 144 (1982) 137

Formatted

Wang, J., Golden, T., *Metalloporphyrins chemically modified glassy carbon electrodes as catalytic voltammetric sensors*, Anal. Chem., 61 (1989) 1397

Formatted

Willard, H. H., Merrit, L. L. M., Dean, J. A., Settle, F. A., *Instrumental methods of analysis*, 7th ed., Wadsworth Publ. Company, USA, 1988

Wojciechowski, M., Balcerzak, J., *Square-wave anodic stripping voltammetry at glassy-carbon-based thin mercury film electrodes in solutions containing dissolved oxygen*, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1325

Wojciechowski, M., Balcerzak, J., *Square-wave anodic stripping voltammetry of lead and cadmium at cylindrical graphite fiber microelectrodes with in situ plated mercury films*, *Anal. Chim. Acta*, 249 (1991) 433

Formatted

Wong, K. H., Oster young, R. A., *Real-time simplex optimization of square wave voltammetry*, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 629

Formatted

Formatted

Wu, H. P., *Nature and stability of mercury thin films on glassy carbon electrodes under fast-scan anodic stripping voltammetry*, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 3151

Formatted

Wu, H. P., *Dynamics and performance of fast linear scan anodic stripping voltammetry of Cd, Pb, and Cu using in situ-generated ultrathin mercury films*, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 1639

Formatted

Yamada, S., Sato, H., *Nature*, 193 (1962) 261, citado em van der Linden, W. E., Dieker, J. W., *Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry*, *Anal. Chim. Acta*, 119 (1980) 1

Formatted

2. Eléctrodos de filme de mercúrio

Os eléctrodos de filme de mercúrio surgiram nos anos 70 (Florence, 1970) como alternativa ao eléctrodo de gota suspensa de mercúrio (HMDE) na tentativa de minorar os problemas de toxicidade devidos ao uso de mercúrio elementar e de melhorar a portabilidade do eléctrodo. Os eléctrodos de filme de mercúrio (MFE) são construídos por deposição electrolítica de mercúrio num suporte sólido (normalmente, carbono vítreo), a partir de uma solução dum sal de mercúrio. No final da utilização, é possível remover o mercúrio por oxidação, de novo para a solução de partida, recuperando-o. Deste modo, se houver um laboratório de ar limpo, poder-se-á usar a mesma solução de deposição/remoção de sal de mercúrio durante bastante tempo. Para além deste aspecto, a quantidade de mercúrio elementar num filme depositado é substancialmente inferior à necessária nos sistemas HMDE (volume de mercúrio no HMDE e no MFE é de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ e de $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$, respectivamente). Por outro lado, devido ao pequeno volume do filme de mercúrio comparado com o do HMDE, a sensibilidade analítica em ASV aumenta porque há um aumento efectivo do factor de pré-concentração. A qualidade das determinações de metais por ASV aumenta também pois produzem-se picos mais estreitos, devido ao facto do passo de redissolução progredir a partir duma solução em camada fina (filme de mercúrio de espessura inferior a micrómetro) o que leva a que a dependência do sinal analítico da difusão dos metais na solução de mercúrio seja mínima (Kissinger and Heineman, 1996). É de referir ainda que, como será focado no capítulo 3, os filmes de mercúrio servem de base a um vasto conjunto de eléctrodos quimicamente modificados usados principalmente em determinações de metais vestigiais.

2.1. Tipos de eléctrodos de filme de mercúrio

Os eléctrodos de filme de mercúrio (MFE) podem ser preparados de duas formas diferentes, *in-situ* ou *ex-situ*. Num processo *in-situ* a deposição do mercúrio é feita simultaneamente com a deposição dos metais de interesse, ou seja, durante a própria análise. Num processo de formação de filmes de mercúrio via *ex-situ* faz-se uma

deposição prévia do filme de mercúrio, antes de se fazer propriamente a análise de metais (Fischer and van den Berg, 1999), o que implica a transferência do eléctrodo para a solução de análise.

As espessuras desses filmes de mercúrio variam de 1-10 nm e de 0,1-1 μ m para os filmes produzidos *in-situ* e *ex-situ*, respectivamente (Florence, 1970, Wu, 1994). Estes filmes *ex-situ* são considerados filmes espessos e aqueles em que a espessura do filme de mercúrio depositado na superfície do carbono vítreo é de cerca de 1 a 10 nm são considerados filmes finos (Florence, 1980, Wu, 1996, Wu, 1996).

Em comparação com o eléctrodo preparado *ex-situ*, o MFE *in-situ* apresenta várias vantagens (Fischer and van den Berg, 1999, Nolan and Kounaves, 1999):

- diminuição do tempo de análise porque o processo de deposição do mercúrio é realizado ao mesmo tempo do da deposição dos analitos;
- aumento da sensibilidade;
- decréscimo na probabilidade de contaminação, pois há a formação automática de uma nova superfície de mercúrio em cada análise;
- não sofre de efeitos de memória;
- a possibilidade da integridade mecânica do filme de mercúrio se deteriorar é substancialmente menor porque não há transferências do eléctrodo de uma solução para outra.

Apesar dos filmes *in-situ* trazerem algumas vantagens o problema coloca-se quando se pretende fazer estudos de especiação, pois não se devem adicionar químicos à amostra sob pena de se alterarem os equilíbrios químicos, ou seja, a própria especiação. Embora se diga que o mercúrio não interfere com esses equilíbrios em determinações ASV de metais pesados presentes em águas naturais (Florence, 1986), mas e se for necessário adicionar algum composto à solução contendo o mercúrio para ajudar no processo de deposição e/ou remoção do filme de mercúrio? Agora estamos em condições de poder definitivamente alterar os equilíbrios. Assim sendo, não se devem usar os eléctrodos de filme de mercúrio produzidos *in-situ* nos estudos de especiação. A alternativa óbvia é o uso de eléctrodos de filme de mercúrio produzidos *ex-situ*. Estes filmes são normalmente filmes espessos para que resistam mecanicamente durante toda uma análise, contudo há registos de problemas relacionados com correntes de fundo erráticas, alterações da integridade morfológica do filme e alargamento dos picos ASV

(Wang and Greene, 1982, Brainina *et. al*, 1990, Frenzel, 1993, Wu, 1994, Nolan and Kounaves, 1999) em utilização em amostras salinas. Até ao momento, tanto quanto se saiba, a utilização de filmes finos (espessuras na ordem dos *nm*) produzidos *ex-situ* não foi experimentada, pois este tipo de filmes são bastante sensíveis à deterioração mecânica, especialmente se se estiver a acumular metais pesados em meio ácido usando potenciais muito negativos devido ao processo de evolução do hidrogénio. Contudo, se for possível a produção de filmes finos *ex-situ* de estrutura e morfologia estável e controlada, as determinações analíticas por ASV beneficiariam dum acréscimo de sensibilidade e de alguma melhoria em termos de rapidez, uma vez que a formação dos filmes *ex-situ* clássicos necessita de longos tempos de deposição (cerca de 10 minutos).

Formatted

Formatted

Formatted

2.2. Metodologias de produção dos eléctrodos de filme de mercúrio

Os eléctrodos de filme de mercúrio, produzidos *in-situ* ou *ex-situ* em carbono vítreo têm vindo a ser bastante aplicados na quantificação ASV de metais pesados vestigiais (Florence, 1970, Batley and Florence, 1974, Nurnberg *et. al*, 1976, Mart *et. al*, 1980, Florence, 1980, Wang *et. al*, 1987, Brainina *et. al*, 1990, Fischer and van den Berg, 1990, Wojciechowski and Balcerzak, 1990, Frenzel, 1993, Chow *et. al*, 1996, Wu, 1996, Brainina *et. al*, 2000).

Geralmente, a formação do filme de mercúrio é feita em meio ácido a potenciais de acumulação bastante negativos, por exemplo, -0,7 a -1,0 V (vs. Ag/AgCl), mas existem tantos protocolos de formação de filme quantos os utilizadores! A tabela 2.1 apresenta alguns procedimentos experimentais encontrados na literatura.

Nesta tabela verifica-se que os vários autores utilizam condições diferentes em termos de parâmetros electroquímicos aplicados para a deposição do filme de mercúrio, tais como E_{dHg} , t_{dHg} , electrólito usado para deposição do filme, velocidade de agitação (bastante importante especialmente se não houver um controlo da quantidade de mercúrio depositada na superfície do eléctrodo de carbono) e/ou da concentração da solução de mercúrio usada, e é de notar que os trabalhos apresentados são só um mero exemplo, pois existem muito mais e os mais variados possíveis.

É de salientar ainda que, em termos de caracterização do filme de mercúrio, são muito poucos os autores que fazem uma abordagem completa quer em termos de espessura de filme depositado na superfície do substrato sólido, assim como em termos de quantidade de mercúrio (Q_{Hg}) depositada.

A grande variedade de condições que aumenta à medida que a pesquisa também aumenta, assim como a falta de explicações para os vários fenómenos descritos ao longo das publicações, leva a alguém interessado em saber um pouco mais sobre eléctrodos de filme de mercúrio a questionar-se e a levantar reticências quanto ao melhor protocolo a seguir, pois nota que ainda há muitos aspectos que precisam ser desbravados.

2.3. Problemas associados ao uso dos eléctrodos de filme de mercúrio

Apesar dos eléctrodos de filme de mercúrio trazerem várias vantagens em relação ao eléctrodo clássico HMDE apresentam, contudo, alguns problemas:

- deterioração mecânica: o filme de mercúrio quando produzido em substrato de carbono vítreo, como é constituído por minúsculas gotas de mercúrio (ver secção 1.2) pode tornar-se mecanicamente sensível. O filme, após aplicado no substrato sólido, não deve, de maneira alguma, ser tocado com as mãos ou com papel, o fluxo de gás de desarejamento da solução de análise não deve ser muito elevado e a agitação da solução deve ser moderada (Frenzel, 1993);

- se o substrato for ouro (Au), por exemplo, forma-se uma amálgama e as características não são as de um eléctrodo de mercúrio;

- oxidação do mercúrio elementar e formação de compostos insolúveis de mercúrio(I): na presença de iões cloreto pode formar-se cloreto mercurioso (calomelanos) e dessa forma o desempenho do eléctrodo (produzido *in-situ*) é prejudicado apresentando também correntes de fundo alteradas. Este problema torna-se mais grave quando se quer fazer determinações de cobre em soluções contendo concentrações elevadas de cloretos porque o potencial de redissolução do cobre corresponde ao potencial onde os calomelanos começam a se formar (Florence, 1980, Wojciechowski and Balcerzak, 1990, Frenzel, 1993, Wu, 1994, Nolan and Kounaves, 1999).

- formação de complexos de tiocianato-Cu(I): já foi documentada, com o eléctrodo de gota de mercúrio suspensa (HMDE), a ocorrência de complexos de tiocianato-Cu(I) que podem ser reduzidos a potenciais bastante negativos (Mann and Deutscher, 1976, Yokoi *et. al*, 1994) e em certas condições experimentais (relativamente elevadas concentrações de SCN^- e de anião cloreto) a redução do pico tiocianato-Cu(I) pode ocultar o pico de redissolução do chumbo. Este problema também poder-se-á fazer sentir com os eléctrodos de filme de mercúrio (embora não esteja, ainda, documentado);

- efeitos de pH: quando se trabalha com soluções acídicas, usando potenciais de acumulação muito negativos, por exemplo -1,4 V, formam-se bolhas de hidrogénio na superfície do carbono vítreo e na do próprio mercúrio porque se está a trabalhar na região de evolução do hidrogénio. Desta forma, as bolhas de hidrogénio podem deteriorar o filme de mercúrio causando aumentos da corrente de fundo e decréscimos da reprodutibilidade dos resultados (Wang and Greene, 1982, Frenzel, 1993, Sahlin *et. al*, 1997);

- variação das características dos eléctrodos de carbono vítreo: por observação de vários eléctrodos de carbono vítreo, Frenzel (Frenzel, 1993) verificou que há diferenças significativas na micro-estrutura de cada material. Estas diferenças levam a que haja irreprodutibilidade dos resultados quando as análises são realizadas com eléctrodos diferentes. Por outro lado, estas diferenças estruturais podem levar também a que haja heterogeneidade no que diz respeito às propriedades de transferência electrónica (Sahlin *et. al*, 1997);

- formação incorrecta e remoção incompleta do filme de mercúrio: este é um dos grandes problemas da utilização dos filmes de mercúrio, pois na maior parte das vezes o filme de mercúrio formado não é homogéneo, uma vez que as gotas de mercúrio não são uniformes, e após a utilização do filme, a sua remoção normalmente não é completa levando desse modo a resultados erróneos (Diederich *et. al*, 1994, Tercier *et. al*, 1995). Note-se que na maioria das publicações não há referência quanto ao processo de remoção do filme de mercúrio da superfície do carbono vítreo e, quando a fazem, indicam que é com o auxílio de um pano fino (Florence, 1970, Lund and Salberg, 1975, Lund and Onshus, 1976);

- variação dos resultados obtidos: Batley e Florence (Batley and Florence, 1974) após terem realizado estudos em que utilizaram quantidades diferentes de mercúrio para a formação do filme verificaram que, em algumas situações, a altura do pico de cádmio apenas se mantinha constante a partir do 2º ou do 3º varrimento e, noutras situações, desde a 1ª leitura a altura do pico de cádmio decrescia, nunca se chegando a obter dois valores constantes.

O uso dos eléctrodos de filme de mercúrio torna-se, de uma maneira geral, bastante complicado devido à eventual irreprodutibilidade da morfologia do filme de mercúrio, à facilidade da sua deterioração mecânica, à incompleta remoção do filme no final da experiência ou à formação de compostos insolúveis de mercúrio(I). Assim sendo, o desempenho deste tipo de eléctrodo é geralmente inferior ao esperado e, o uso regular destes eléctrodos torna-se bastante aborrecido devido aos frequentes procedimentos de polimento/remoção de filme a que, normalmente, são sujeitos. Por isso, são poucos os analistas que se aventuram a utilizar os eléctrodos de filme de mercúrio em determinações analíticas de rotina.

2.4. Tentativas de melhoramento do desempenho dos eléctrodos de filme de mercúrio

Ao longo dos anos tem-se vindo a combater algumas desvantagens do uso dos eléctrodos de filme de mercúrio, quer sejam preparados *in-situ* ou *ex-situ*.

Na última década foi descrito um procedimento diferente de formação/remoção do filme de mercúrio no GCE (Diederich *et. al*, 1994), em que a deposição e remoção *in-situ* são ambas feitas por complexação com o ião tiocianato, resultando numa melhoria do desempenho do eléctrodo na determinação CSV de níquel. O passo de deposição do mercúrio foi feito a um potencial de acumulação bastante negativo, -2,0 V. De facto, o tiocianato já era conhecido como um electrólito bastante útil em determinações ASV de mercúrio usando eléctrodos de grafite (Perone and Kretlow, 1973) e de carbono vítreo (Stulikova and Vidra, 1973). A sua utilidade também já foi testada na formação e remoção do mercúrio em microeléctrodos de irídio (Tercier *et. al*,

1995) e no desempenho analítico de filmes *in-situ* de mercúrio em microeléctrodos cilíndricos de fibra de carbono para a análise ASV-SW de metais vestigiais na presença de oxigénio dissolvido (Wojciechowski and Balcerzak, 1991).

Por outro lado, o efeito de formação de calomelanos em filmes de mercúrio produzidos *in-situ* pode ser eliminado pela adição de tiocianato à solução. Para concentrações de tiocianato acima de 0,002 M não se formam calomelanos, pois a esta concentração o Hg^{2+} complexa fortemente com o ião SCN^- como se pode verificar pelos valores de constante de formação mostrados na tabela 2.2 (Nolan and Kounaves, 1999).

Tabela 2.2. Valores de constantes de formação para algumas reacções de Hg^{2+} (Adaptado de Nolan and Kounaves, 1999).

Reacções	Constantes de formação
$\text{Hg}^{2+} + n\text{Cl}^- = \text{HgCl}_n^{2-n}$	$\text{Log } \beta_{1-4} = 6,74; 13,22; 14,07; 15,07$
$\text{Hg}^{2+} + n\text{SCN}^- = \text{Hg}(\text{SCN})_n^{2-n}$	$\text{Log } \beta_{2,4} = 17,47; 21,23$

Um trabalho mais recente (Fischer and van den Berg, 1999) mostra que a sensibilidade ASV ao cádmio e ao chumbo melhora bastante se o filme de mercúrio produzido *in-situ* for depositado em meio de tiocianato (5,0 mM) a potenciais bastante negativos (-1,5 V), na região de formação do hidrogénio molecular. Segundo os autores, a combinação da presença do ião tiocianato com a evolução do hidrogénio facilita a nucleação das gotas de mercúrio e isso levaria a filmes mais reprodutíveis e a valores acrescidos de intensidade de corrente de pico ASV para o chumbo e para o cádmio. Do mesmo modo que o ião tiocianato ajuda na formação do filme de mercúrio, também facilitaria a remoção electroquímica desse mesmo filme da superfície do carbono vítreo, tornando as medições ASV bastante reprodutíveis. Contudo, não foram realizados estudos adicionais para demonstrar o efeito sinérgico, proposto pelos autores, do ião tiocianato e da evolução do hidrogénio.

Outros autores (Stulikova, 1973 and Sahlin *et. al*, 1997) produziram filmes de mercúrio utilizando potenciais bastante negativos (acima de -1,2 V) e também verificaram, por observação de fotografias de microscopia óptica e através de cálculos realizados em termos de tamanho e de distribuição das gotas de mercúrio, que a

evolução do hidrogénio ajudava no processo de nucleação do mercúrio. O filme formado era muito homogéneo formando-se pequenas gotas bastante uniformes em termos de tamanho e de distribuição pelo substracto. No entanto, nesse trabalho nada foi dito sobre o mecanismo pelo qual este efeito ocorreria.

Stulikova e Wu (Stulikova, 1973, Wu, 1994) estudaram a influência do potencial de deposição na natureza e estabilidade dos revestimentos de mercúrio (produzidos *in-situ* e *ex-situ*) depositados no carbono vítreo em meio ácido, incluindo a determinação da quantidade de mercúrio (Q_{Hg}) depositada no carbono vítreo e a observação microscópica do filme de mercúrio e concluíram que a superfície dos filmes produzidos *in-situ*, em relação aos *ex-situ*, exibe melhores características enquanto eléctrodo em termos de estabilidade, sensibilidade, consistência e resolução dos picos. É de salientar que, embora o estudo de Stulikova reporte já a 1973, foi pioneiro na tentativa de explicação dos efeitos dos parâmetros experimentais e, mesmo mais recentemente, são poucos os autores que se dedicam ao estudo da morfologia do filme de mercúrio. Contudo, é de salientar o trabalho de Frenzel (Frenzel, 1993), que demonstrou o efeito da morfologia da superfície do carbono vítreo, ou seja, a sua micro-estrutura e dos procedimentos de polimento na homogeneidade dos filmes de mercúrio.

Formatted

Formatted

2.5. Apontamentos finais

Após uma revisão sobre os eléctrodos de filme de mercúrio, um investigador que queira iniciar os seus trabalhos nesta área irá deparar-se com um grave dilema: “Qual o melhor protocolo de preparação dos eléctrodos de filme de mercúrio em termos de sensibilidade aos metais pesados e de reprodutibilidade dos ensaios analíticos?”

Aparentemente, a presença do ião tiocianato na solução de electrodeposição do mercúrio, combinada com potenciais de deposição muito negativos, leva a melhorias significativas nas características dos MFE preparados *in-situ* sobre carbono vítreo. No entanto, tanto quanto se saiba, não existem ainda estudos de sistematização sobre os efeitos dos parâmetros experimentais, tais como o pH e o potencial de deposição, na reprodutibilidade, na morfologia da superfície do carbono vítreo, na quantidade de mercúrio depositada, na estabilidade mecânica e na sensibilidade dos eléctrodos de filme de mercúrio produzidos na presença e na ausência do ião tiocianato. Por outro

Formatted

lado, desconhece-se ainda qual o mecanismo das reacções que envolvem a deposição/remoção do filme de mercúrio na presença de SCN^- . Parece então que um protocolo de preparação *in-situ* de filmes de mercúrio envolvendo o ião tiocianato será a melhor escolha. Contudo, o conhecimento do papel dos vários factores experimentais está ainda por explorar.

Por outro lado, outra questão que não teve ainda resposta é se será possível produzir filmes finos de mercúrio (espessuras de nanómetros) depositados *ex-situ*, que mantenham a sua integridade estrutural, química e mecânica durante as determinações ASV em amostras salinas.

Se houver uma boa descrição das razões pelas quais se devem escolher determinados parâmetros electroquímicos e químicos para que se obtenham filmes de mercúrio reprodutíveis, de fácil manuseio e com um bom desempenho analítico, a sua utilização tornar-se-á, certamente, bastante menos enfadonha, duvidosa e desmotivante. No presente trabalho, espera-se contribuir para este desígnio.

2.6. Referências

Batley, G. E., Florence, T. M., *An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry*, J. Electroanal. Chem., 55 (1974) 23

Bond, A. M., Reust, J., *A simple pretreatment of urine for the direct differential-pulse anodic stripping voltammetric determination of lead*, Anal. Chim. Acta, 162 (1984) 389

Formatted

Brainina, K. Z., Malakhova, N. A., Stojko, N.Y., *Stripping voltammetry in environmental and food analysis*, Fresenius J. Anal. Chem., 368 (2000) 307

Formatted

Brainina, K. Z., Vilchinskaya, E. A., Khanina, R. M., *Influence of the redox potential of the medium on stripping voltammetric measurements results*, Analyst, 115 (1990) 1301

Formatted

Chow, C. W. K., Kolev, S. D., Davey, D. E., Mulcahy, *Determination of copper in natural waters by batch and oscillating flow injection stripping potentiometry*, Anal. Chim. Acta, 330 (1996) 79

Daniele, S., Bragato, C., Baldo, M. A., *An approach to the calibrationless determination of copper and lead by anodic stripping voltammetry at thin mercury film microelectrodes. Application to well water and rain*, Anal. Chim. Acta, 346 (1997) 145

Diederich, H.-J., Meyer, S., Scholz, F., *Automatic adsorptive stripping voltammetry at thin-mercury film electrodes (TMFE)*, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 670

Donat, J. R., Lao, K. A., Bruland, K. W., *Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach*, Anal. Chim. Acta, 284 (1994) 547

Fischer, E., van den Berg, C. M. G., *Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate*, Anal. Chim. Acta, 385 (1999) 273

Florence, T. M., *Comparison of linear scan and differential pulse anodic stripping voltammetry at a thin mercury film glassy carbon electrode*, Anal. Chim. Acta, 119 (1980) 217

Florence, T. M., *Electrochemical approaches to trace speciation in waters - A review*, Analyst, 111 (1986) 489

Formatted

Formatted

Formatted

Florence, T. M., *Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated in situ*, J. Electroanal. Chem., 27 (1970) 273

Frenzel, W., *Mercury films on glassy carbon support: attributes and problems*, Anal. Chim. Acta, 273 (1993) 123

Golimowski, J., Valenta, P., Stoeppler, M., Nurnberg, H. W., *A rapid high-performance analytical procedure with simultaneous voltammetric determination of toxic trace metals in urine*, Talanta, 26 (1979) 649

Kissinger, P. T., Heineman, W. R., *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2nd Ed., 1996, Cap. 24

Lund, W., Onshus, D., *The determination of copper, lead and cadmium in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry*, Anal. Chim. Acta, 86 (1976) 109

Lund, W., Salberg, M., *Anodic stripping voltammetry with the Florence mercury film electrode. Determination of copper, lead and cadmium in sea water*, Anal. Chim. Acta, 76 (1975) 131

Mann, A. W., Deutscher, R. L., *Determination of copper by anodic-stripping pulse voltammetry in thiocyanate media*, Analyst, 101 (1976) 652

Formatted

Mart, L., Nurnberg, H. W., Valenta, P., *Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters*, Fresenius J. Anal. Chem., 300 (1980) 350

Nolan, M. A., Kounaves, S. P., *Effects of chloride ion concentration on mercury (I) chloride formation during ex situ and in situ mercury deposition with selected electrode substrates and electrolytes*, Anal. Chem., 71 (1999) 1176

Nurnberg, H. W., Valenta, P., Mart, L., Raspor B. and Sipas L., *Application of polarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry. II. The polarographic approach to the determination and speciation of toxic metals in the marine environment*, Fresenius J. Anal. Chem., 282 (1976) 357.

Formatted

Pedrero, M., Casado, B., Manuel de Villena, F. J., Pingarrón, J. M., *Determination of dinoseb by adsorptive stripping voltammetry using a mercury film electrode*, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 546

Sahlin, E., Jagner, D., Ratana-Ohpas, R., *Mercury nucleation on glassy carbon electrodes*, Anal. Chim. Acta, 346 (1997) 157

Stuliková, M., *The deposition and stripping of mercury on a glassy carbon rotating disk electrode*, J. Electroanal. Chem., 48 (1973) 33-45

Stuliková, M., Vydra, F., *Voltammetry at disk electrodes and its analytical application. Part II: The use of the second harmonic alternating current technique for stripping analysis at rotating disk electrodes*, J. Electroanal. Chem., 42 (1973) 127

Tercier, M.-L., Parthasarathy, N., Buffle, J., *Reproducible, reliable and rugged mercury-plated Ir-based microelectrode for in-situ measurements in natural waters*, Electroanal., 7 (1995) 55

Wang, J., Greene, B., *Reliability of background current subtraction in anodic stripping voltammetry at mercury film electrodes*, Anal. Chim. Acta, 144 (1982) 137

Wojciechowski, M., Balcerzak, J., *Square-wave anodic stripping voltammetry at glassy-carbon-based thin mercury film electrodes in solutions containing dissolved oxygen*, Anal. Chem., 62 (1990) 1325

Wojciechowski, M., Balcerzak, J., *Square-wave anodic stripping voltammetry of lead and cadmium at cylindrical graphite fiber microelectrodes with in situ plated mercury films*, Anal. Chim. Acta, 249 (1991) 433

Wong, K. H., Osteryoung, R. A., *Real-time simplex optimization of square wave voltammetry*, Electrochim. Acta, 32 (1987) 629

Wu, H. P., *Nature and stability of mercury thin films on glassy carbon electrodes under fast-scan anodic stripping voltammetry*, Anal. Chem., 66 (1994) 3151

Wu, H. P., *Dynamics and performance of fast linear scan anodic stripping voltammetry of Cd, Pb, and Cu using in situ-generated ultrathin mercury films*, Anal. Chem., 68 (1996) 1639

Yokoi, K., Todo, M., Koide, T., *Cathodic stripping voltammetry for the detection of copper with thiocyanate ion in acidic solution*, J. Electroanal. Chem., 367 (1994) 247

Formatted

Deleted: ¶

3. Eléctrodos quimicamente modificados

Um eléctrodo quimicamente modificado (CME) é feito a partir de um material condutor ou semi-condutor que é revestido com um modificador químico seleccionado, tal como um filme multimolecular, iónico ou polimérico que exhibe propriedades químicas, electroquímicas e/ou ópticas específicas e modeláveis consoante o tipo de aplicação em mente. Assim, o objectivo é conseguir alterar a selectividade do eléctrodo original através de reacções não-faradaicas (de transferência de carga) (Anderson *et. al*, 1998).

Assim, a superfície dos eléctrodos convencionais pode ser modificada por incorporação de determinados compostos que são seleccionados de acordo com a espécie a determinar (Murray *et. al*, 1987, Brainina *et. al*, 1989). A interacção analito/modificador ocorre segundo uma reacção específica, determinada pelas propriedades do modificador seleccionado como, por exemplo, reacções de adsorção, de permuta iónica, de complexação, de equilíbrio de partição (líquido-líquido) ou, ainda, permeação molecular.

Ao longo das últimas três décadas, o desenvolvimento de eléctrodos quimicamente modificados tem vindo a ser uma área científica de crescimento contínuo e de renovado interesse em muitos aspectos da ciência e da tecnologia, tendo potenciais aplicações em diversos campos, tais como electroanálise, sensores químicos, electrocatálise, electrónica molecular e conversão de energia (Arrigan, 1994, Anderson *et. al*, 1998, Labuda *et. al*, 2000, Lisowska-Oleksiak *et. al*, 2001).

Das várias aplicações dos eléctrodos quimicamente modificados será dado um maior enfoque à electroanálise, especialmente no que respeita à determinação de metais pesados, pois é nesta área que se enquadra o presente trabalho. Em electroanálise, o uso de eléctrodos quimicamente modificados pretende melhorar a selectividade que num eléctrodo convencional é meramente devida ao potencial eléctrico. Isto torna-se especialmente importante em análises em matrizes complexas, tais como água do mar, lamas, sumos, fluidos biológicos, medicamentos e plantas (Smyth, 1996), onde o número e a quantidade de interferentes poderá ser elevado. A utilização de eléctrodos modificados pode constituir uma alternativa aliciante aos métodos químicos ou instrumentais de separação (por exemplo, extracções selectivas ou cromatografia) o que, aliado à grande sensibilidade dos métodos voltamétricos usados na detecção

(especialmente se a modificação envolver também uma acumulação selectiva, criando a possibilidade de se fazer redissolução voltamétrica ou potenciométrica) levará a uma ferramenta analítica alternativa selectiva e de grande sensibilidade que alia também a rapidez, o baixo custo e a fácil utilização.

A área de investigação dos eléctrodos quimicamente modificados está agora na 4ª década, tendo sido iniciada com o trabalho pioneiro de Lane e Hubbard, em 1973 (Lane and Hubbard, 1973a,b). O conceito de eléctrodos quimicamente modificados nasceu, em parte, na tentativa de eliminar ou de pelo menos minimizar os efeitos provocados por tensioactivos presentes em amostras complexas com elevados teores de matéria orgânica ou colóides inorgânicos, quer se use a voltametria de redissolução anódica ou não. Estes tensioactivos provocam o bloqueio parcial ou total da superfície dos eléctrodos convencionais, deteriorando a qualidade das determinações electroquímicas.

O procedimento mais promissor para minimizar o bloqueio dos eléctrodos é impedir a difusão das espécies interferentes revestindo a superfície do eléctrodo com uma camada fina de um material semi-permeável seleccionado de acordo com a espécie a determinar. O objectivo é impedir que as espécies interferentes passem ao longo da superfície do eléctrodo, através de exclusão por tamanho molecular e/ou exclusão electrostática.

3.1. Características dos eléctrodos quimicamente modificados

Os eléctrodos quimicamente modificados devem conter as seguintes características (Baldwin and Thomsen, 1991) para que se obtenham bons resultados em aplicações analíticas:

- boa estabilidade mecânica e química do substrato do eléctrodo, do modificador e do eléctrodo revestido com o modificador;
- um grande intervalo dinâmico (idealmente linear) de resposta;
- baixas e estáveis correntes de fundo acima do intervalo de potencial pretendido;
- compatibilidade com um grande intervalo de matrizes aquosas e orgânicas;

- consistência no fabrico dos eléctrodos para que haja uma uniformidade nas respostas de um eléctrodo para outro;
- boa reprodutibilidade e estabilidade a longo termo.

3.2. Capacidade de pré-concentração dos eléctrodos quimicamente modificados

A realização da pré-concentração nos eléctrodos quimicamente modificados é bastante atractiva, uma vez que abre a possibilidade de construir eléctrodos com a superfície especificamente modificada para acumular determinadas espécies. São, fundamentalmente, duas as vantagens que advém da aplicação dos eléctrodos quimicamente modificados para efectuar a pré-concentração (Murray *et. al*, 1987, Bard, 1989):

- a pré-concentração é alargada a espécies que ou não podem ser acumuladas por processo faradáico ou requerem potenciais de deposição excessivamente elevados;
- a selectividade do processo químico envolvido na pré-concentração pode ser usada para aumentar a selectividade da determinação voltamétrica. Assim, a introdução de modificadores com afinidade selectiva para algumas espécies, ou de membranas de cobertura semi-permeáveis, permite realizar determinações mais selectivas especialmente se também se incluir uma mudança de meio entre as etapas de pré-concentração e de análise. Por outro lado, possibilita ultrapassar alguns problemas experimentais, como é o caso da obstrução da superfície do eléctrodo.

Existem várias condições que devem ser seguidas para que a pré-concentração nos eléctrodos quimicamente modificados seja aplicada com sucesso (Bard, 1989).

i) Em primeiro lugar, o processo de pré-concentração deve ser selectivo para as espécies de interesse. Este requisito nem sempre é fácil de cumprir como, por exemplo, nas medições de analitos iónicos com eléctrodos modificados com trocadores iónicos, que estão sujeitas a interferências de outras espécies iónicas (sendo electroactivas ou não) que podem competir com o analito pelos locais de troca iónica do eléctrodo.

ii) A segunda condição para o uso com sucesso dos eléctrodos quimicamente modificados é que a superfície não deva saturar facilmente durante o passo de pré-

concentração. A saturação é, particularmente, um sério problema porque, uma vez atingida, a resposta voltamétrica já não depende da concentração.

iii) Finalmente, deve haver uma via conveniente de regenerar uma superfície fresca e reprodutível, após o passo de leitura. É desejável que o produto da reacção redox seja rapidamente removido da superfície do eléctrodo no final do varrimento voltamétrico para que a superfície fresca esteja imediatamente disponível para ser novamente usada.

3.3. Utilização dos eléctrodos quimicamente modificados para a determinação de metais vestigiais

Têm vindo a ser estudados e aplicados em electroanálise de metais diferentes tipos de eléctrodos quimicamente modificados. Um dos tipos de eléctrodos quimicamente modificados envolve o revestimento dum eléctrodo de filme de mercúrio com uma membrana de diálise ou com uma membrana de acetato de celulose que retém a matéria coloidal (usualmente com pesos moleculares superiores a 1000), mas a difusão de pequenas partículas/iões é reduzida, limitando assim a sensibilidade das determinações voltamétricas. Por isso, este tipo de modificação não é muito utilizada para a determinação de metais pesados em amostras de águas, a não ser que a questão primordial seja o facto de se trabalhar com amostras complexas que bloqueariam o eléctrodo, e a concentração dos metais não seja muito baixa. Então, nestas condições, pode-se perfeitamente prescindir de alguma sensibilidade em prol da capacidade anti-bloqueio. Por outro lado, é bastante usado o revestimento da superfície do eléctrodo de filme de mercúrio com polímeros trocadores iónicos, não só para a determinação de metais pesados, como também de outras espécies ionorgânicas e orgânicas. Nesses casos, o analito alvo difunde selectivamente ao longo da superfície do eléctrodo, por um mecanismo de troca iónica. No entanto, este tipo de modificadores não é tão bom como anti-bloqueador porque o seu funcionamento não é satisfatório e ainda mostram vários problemas de reprodutibilidade (Florence, 1970, Frenzel, 1993, Diederich *et. al*, 1994, Dam *et. al*, 1995, Tercier and Buffle, 1996). A tabela 3.1 mostra alguns exemplos de

aplicações usando eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados com membranas de diálise, membranas de acetato de celulose e polímeros iónicos.

Tabela 3.1. Exemplos de algumas aplicações usando eléctrodos quimicamente modificados

Analito	Modificação	Aplicação	Referência
Cd	DM	-----	Smart and Stewart, 1985
Na, Tl, Pb, Cd NO ₃ ⁻	DM	Águas naturais na presença de ácidos húmicos e fúlvicos	Tercier and Buffle, 1996
Bi, Cd, Pb, Zn	CA	-----	Wang <i>et. al.</i> , 1987a
Acetaminofeno	CA	Urina	Wang and Hutchins, 1985
NADH	(hidrolizada)	-----	Wang and Hutchins, 1986
Pb, Cd, Cu	CA	-----	Wang and Hutchins, 1986
In, Bi	(hidrolizada)	-----	Florou <i>et. al.</i> , 2000a
Ácido ascórbico	CA / DCPI	Sumos	Florou <i>et. al.</i> , 2000b
Sulfuretos	CA / DCPI	Água de esgotos	Campanella <i>et. al.</i> , 1996
Se(IV)	TPC	Água do rio	Yang and Sun, 2000
Se(IV)	ODAB	Água do mar	Mizutani <i>et. al.</i> , 1996
Ac. láctico	PLL / PSS (imobilizada com lactato oxidase)	Soro humano Amostras alimentares	Wang and Golden, 1989
Dopamina	Eastman AQ	-----	Mizutani <i>et. al.</i> , 1995a
Ác. úrico	PLL / PSS (imobilizada com enzimas)	Soro humano	Mizutani <i>et. al.</i> , 1995b
Ác. ascórbico			
Acetaminofeno			
Glucose	Eastman AQ imobilizada com glucose oxidase	-----	Wang <i>et. al.</i> , 1991
Nitrosaminas	Nafion	Análise de águas	Gorski and Cox, 1992
Dopamina	PVP	Urina	Wang <i>et. al.</i> , 1987b
Ác. úrico			
Ác. ascórbico			

DM= membrana de diálise; CA= membrana de acetato de celulose; CA/DCPI= CA com 2,6 - dicloroindofenol; TPC= cloreto de tributilmenilfosforado; ODAB= 3, 3' - diaminobenzidina oxidada; Eastman AQ= ácido poli(éster sulfónico); PVP= poli(vinilpiridina); PLL/PSS= poli-L-lisina/poli(4-estirenosulfonado) de sódio

Será dado um especial ênfase à utilização de eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados com polímeros iónicos para a determinação por voltametria

de redissolução anódica (ASV) de metais vestigiais em matrizes complexas, pois é este o tipo de modificação que será usada no presente trabalho. No entanto, convém mencionar que, para além das modificações com membranas, existem também esquemas de modificação, sem o uso do eléctrodo de filme de mercúrio, que utilizam resinas de troca catiónica, zeólitos ou espécies quelantes, imobilizadas em eléctrodos convencionais por adsorção, por mistura em polímeros ou por incorporação em pastas de carbono, que permitem também fazer determinações selectivas de metais. Contudo, embora estes tipo de eléctrodos modificados tenha a vantagem de não usar mercúrio, existem muitas vezes problemas de reprodutibilidade de fabrico (Adams, 1958, Baldwin and Thomsen, 1991, Švancara *et. al*, 2001) e os limites de detecção ficam, na maior parte dos casos, aquém do desejado para a determinação de metais vestigiais (Walcarius, 1999, Konvalina *et. al*, 2000, Švancara *et. al*, 2001).

Formatted

Formatted

3.3.1 Eléctrodos de filme de mercúrio modificados com polímeros de troca iónica

No que diz respeito à utilização de eléctrodos de filme de mercúrio modificados com revestimento de polímeros de troca iónica na determinação de quantidades vestigiais de metais em amostras reais, o polímero mais experimentado tem sido, sem dúvida, o polímero aniónico Nafion. Este polímero serviu para revestir os eléctrodos de filme de mercúrio pela 1ª vez nos anos 80 (Hoyer and Florence, 1987), para a determinação de metais pesados vestigiais em amostras com matrizes complexas. Este e outros estudos utilizando eléctrodos quimicamente modificados com o Nafion encontram-se na tabela 3.2.

Formatted

A partir dos anos 90, têm sido experimentados outros polímeros trocadores de iões como, por exemplo, a poli(vinilpiridina) (PVP) usada na determinação de quantidades vestigiais de Pb em amostras reais de águas residuais e de águas subterrâneas (Zen and Wu, 1996), e de Bi em águas subterrâneas e água do mar (Zen and Chung, 1996), ambos os metais numa forma aniónica. O polímero catiónico Tosflex foi também experimentado na determinação de Cu, na forma aniónica, em água do mar (Ugo *et. al*, 1993). Por outro lado, o polímero aniónico Eastman AQ tem-se mostrado bastante eficaz na modificação de eléctrodos de filme de mercúrio para a determinação de Cd, Pb e Cu (Wang and Taha, 1990, Brett and Fungaro, 2000, Ugo *et. al*, 2002). De um modo geral, a poli(vinilpiridina) apresenta alguns problemas em termos de selectividade ao tamanho molecular e os trabalhos realizados com os polímeros Tosflex e Eastman AQ mostraram que estes são mais eficientes que o Nafion na discriminação contra tensioactivos. Apesar deste tipo de modificações trazer, relativamente ao MFE convencional, algumas melhorias em termos de selectividade e de propriedades anti-bloqueio, em relação à sensibilidade, geralmente, não trazem qualquer melhoramento.

Formatted

Da apreciação geral do que está feito na área dos eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados nota-se que existem vários polímeros, mas ainda falta muito por mostrar e por dizer em relação a este assunto. Apesar dos polímeros iónicos eliminarem um pouco os problemas de bloqueio dos eléctrodos devido à presença de tensioactivos, eles normalmente deparam-se ainda com falta de reprodutibilidade dos resultados, problemas de estabilidade mecânica e de difusão dos analitos (iões metálicos).

Normalmente, são raros os estudos publicados onde se apresente uma caracterização morfológica do polímero e das suas características de selectividade iónica, de pré-concentração, selectividade a moléculas com diferentes tamanhos moleculares.

Como o Nafion é o polímero iónico mais usado para determinação de metais pesados existe já feita alguma caracterização com fotografias e algum estudo sobre a sua capacidade de pré-concentração (*cf.* tabela 3.2). Contudo, do pouco estudo que existe sobre os outros polímeros trocadores iónicos ele está repartido por vários autores que usaram condições experimentais diferentes. Os autores mostram ainda que os polímeros Tosflex e Eastman AQ minimizam os efeitos dos tensioactivos, que são bastante úteis na

determinação de metais pesados em quantidades vestigiais em amostras de águas naturais, mas de facto o que acontece é que a maior parte das vezes a sensibilidade aos metais pesados diminui comparando com os valores obtidos com o eléctrodo de filme de mercúrio não-modificado. Esta diminuição de sensibilidade acontece devido a restrições à difusão dos analitos pelo revestimento polimérico. É de salientar que, dos vários trabalhos publicados são raros os que indicam o valor de espessura da camada polimérica.

Com a finalidade de tentar aliar a capacidade anti-bloqueio a tensioactivos ao aumento de sensibilidade e/ou selectividade a metais pesados utilizou-se neste trabalho um polímero iónico que nunca foi usado para determinação de metais pesados em amostras de águas naturais que é o poli(4-estirenosulfonado de sódio) (PSS). Apenas se fez uma breve menção do uso do PSS na sua forma ácida misturado com o Nafion como revestimento de eléctrodos de filme de mercúrio (Brett *et. al*, 1999). Neste estudo, verificou-se que a estabilidade desse revestimento era bastante baixa devido à dissolução da forma ácida do PSS em electrólitos aquosos.

Deleted: ¶

3.4. Procedimentos de modificação química dos eléctrodos

Dependendo do agente modificador podem ser usados vários procedimentos para o introduzir na superfície do eléctrodo. São quatro os procedimentos mais utilizados na modificação química dos eléctrodos: modificação por adsorção físico-química, por ligação covalente, por incorporação em materiais compósitos e por adsorção de filmes poliméricos (que podem ser o modificador *per se* ou servir de base à incorporação do modificador). Os dois últimos procedimentos são os mais utilizados, não só por serem de fácil execução mas, principalmente, por garantirem uma longa estabilidade, baixas correntes de fundo, reprodutibilidade da resposta e compatibilidade com variadas matrizes (Baldwin and Thomsen, 1991).

3.4.1. Adsorção físico-química

A adsorção físico-química é uma interacção de superfície, em que a densidade electrónica é partilhada pela molécula adsorvida e a superfície do eléctrodo. A adsorção físico-química requer um contacto directo entre a molécula e a superfície adsorvente (Kissinger and Heinman, 1996). Como resultado, o máximo revestimento que é conseguido é, usualmente, uma camada única, ou monocamada (Kissinger and Heinman, 1996, Durst *et. al*, 1997). Este método de fabricação origina eléctrodos quimicamente modificados com concentrações superficiais na ordem dos 10^{-10} mol cm⁻² (Arrigan, 1994). A figura 3.1 mostra algumas moléculas electroactivas que adsorvem na superfície dos eléctrodos de ouro.

Para além da limitação em termos da quantidade de modificador (normalmente uma monocamada), o processo de adsorção físico-química raramente é completamente irreversível. Por estas razões, a adsorção físico-química como procedimento de modificação dos eléctrodos está a ser ultrapassada por outros métodos que revestem a superfície dos eléctrodos com filmes espessos em multi-camadas, como é mais notório nos métodos de revestimento polimérico (Kissinger and Heinman, 1996), ou em procedimentos *camada-sobre-camada* (Ai *et. al*, 2002, Lvov *et. al*, 1999, Tedeschi *et. al*, 2004).

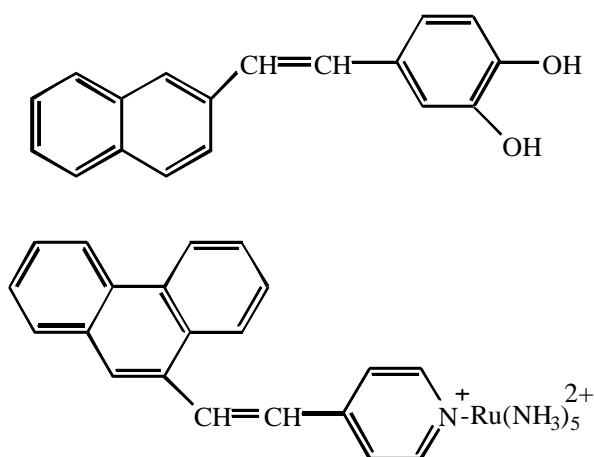
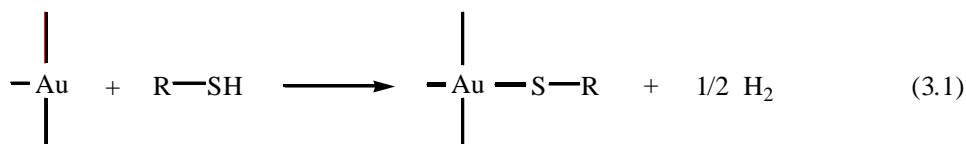


Fig. 3.1. Exemplos de moléculas electroactivas que adsorvem na superfície dos eléctrodos de ouro (Adaptado de Kissinger and Heinman, 1996).

No caso da modificação de eléctrodos com tióis, sulfuretos e dissulfuretos há formação das chamadas camadas auto-montadas (*self-assembled-monolayers*), como mostra a equação 3.1, no caso da adsorção dum alquiltiól (R-SH) na superfície dum eléctrodo de ouro. A reacção faz-se mergulhando simplesmente o eléctrodo numa solução diluída de tiól. Contudo, há exemplos de camadas auto-montadas em que se formam multicamadas o que pode ser benéfico em termos da quantidade de agente modificador imobilizado no eléctrodo (Kissinger and Heinman, 1996).

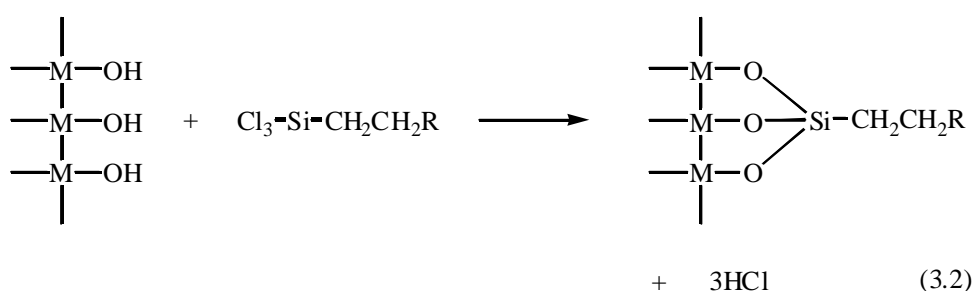
Formatted



3.4.2. Ligação covalente

Neste tipo de modificação estabelece-se uma ligação covalente entre um grupo funcional específico da superfície do eléctrodo e a molécula que se vai ligar à superfície (Kissinger and Heinman, 1996). Os agentes ligantes, tais como os organosilanos são usados para se ligarem covalentemente originando uma a várias camadas na superfície do eléctrodo (Durst *et. al*, 1997).

O exemplo (Arrigan 1994) mais usual deste tipo de procedimento é a reacção de silanização de uma superfície hidroxilada (M-OH) com um silano hidroliticamente instável, reacção 3.2.



Os eléctrodos modificados covalentemente têm vindo a ser aplicados em electroanálise com algum sucesso. Por exemplo, as reacções de silanização originam eléctrodos de carbono vítreo com grupos funcionais do ácido oxálico (Miwa *et. al*, 1984). Esta modificação permitiu obter limites de detecção mais baixos para metais vestigiais do que para o eléctrodo de carbono vítreo e possibilitou, ainda, a utilização do eléctrodo modificado mais de 50 vezes, sem que seja necessário de nenhum passo de limpeza/tratamento entre análises.

3.4.3. Compósitos

Nos materiais compósitos, o modificador químico pode ser simplesmente misturado com uma matriz de material de eléctrodo formando-se, no final, uma mistura mais ou menos homogénea. Essa mistura é normalmente conseguida manualmente, mas também pode ser por dispersão com ultrasons (Bard, 1989).

Um exemplo de materiais compósitos é a preparação de eléctrodos de pasta de carbono quimicamente modificados, que envolve apenas a adição do modificador directamente à pasta de carbono (mistura de pó de grafite com nujol). Os eléctrodos de pasta de carbono apesar de serem de fácil fabricação (Bard, 1989, Baldwin and Thomsen, 1991, Arrigan, 1994) englobam uma série de desvantagens:

- irreprodutibilidade da manufactura do revestimento, considerando que este passo normalmente é feito à mão e, por isso, a reprodução de cada superfície do eléctrodo é diferente;
- sujidade do local do laboratório onde os eléctrodos estão a ser preparados;
- estão limitados ao uso em solventes aquosos (para que se possa manter intacta a pasta de carbono) e ao uso de modificadores que tenham uma solubilidade em água muito reduzida (Baldwin and Thomsen, 1991).

3.4.4. Filmes poliméricos

Foi em 1978 que Bard e Miller (Merz and Bard, 1978, Van de Mark and Miller, 1978) mostraram que podem ser preparados eléctrodos quimicamente modificados a partir de filmes poliméricos. Os filmes poliméricos são imobilizados na superfície do eléctrodo por adsorção físico-química (Murray *et. al*, 1987).

O filme polimérico pode ser orgânico, organometálico ou inorgânico e constituir o elemento modificador do eléctrodo ou pode conter um segundo modificador químico, co-depositado ou adicionado posteriormente. A figura 3.2 mostra alguns exemplos de polímeros usados para modificar quimicamente os eléctrodos.

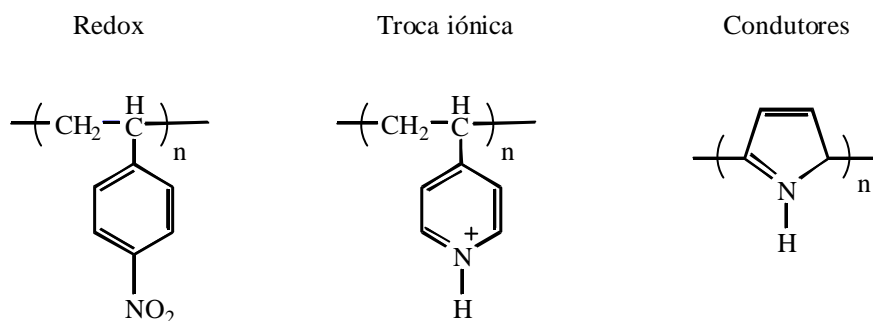


Fig. 3.2. Exemplos de algumas moléculas poliméricas usadas na preparação de eléctrodos quimicamente modificados (Kissinger and Heinman, 1996).

Os revestimentos poliméricos têm tido uma grande aceitação no campo da modificação das propriedades da superfície do eléctrodo, devido à facilidade de preparação dos eléctrodos, estabilidade química e física do revestimento e o facto da superfície do eléctrodo ficar totalmente revestida.

O filme polimérico pode conter o equivalente a muitos milhares de camadas monomoleculares do modificador químico (Durst *et. al*, 1997), obtendo-se espessuras na ordem dos μm . Esta é a grande vantagem deste tipo de modificação comparando com o procedimento de adsorção físico-química (ver secção 3.4.1).

A estrutura e a espessura do filme polimérico têm um efeito pronunciado no desempenho analítico dos eléctrodos modificados com polímeros, pois influenciam tanto o transporte de massa dos analitos ao longo do revestimento (filmes demasiadamente espessos provocam problemas de difusão do analito e dos produtos da reacção electroquímica) como a selectividade do revestimento (Bard, 1989).

3.4.4.1. Processos de colocação de filmes poliméricos

3.4.4.1.1. Cobertura por imersão

No processo de cobertura por imersão (figura 3.3) o eléctrodo é mantido numa solução de polímero (precursor) durante um período de tempo suficiente para que a formação do filme ocorra espontaneamente por adsorção. De seguida, o eléctrodo modificado é removido dessa solução e deixa-se evaporar o solvente (Arrigan, 1994, Durst *et. al*, 1997, Fungaro and Brett, 2000). Este processo tem como desvantagem a impossibilidade de se saber se houve formação de alguma(s) monocamada(s) (Arrigan, 1994).

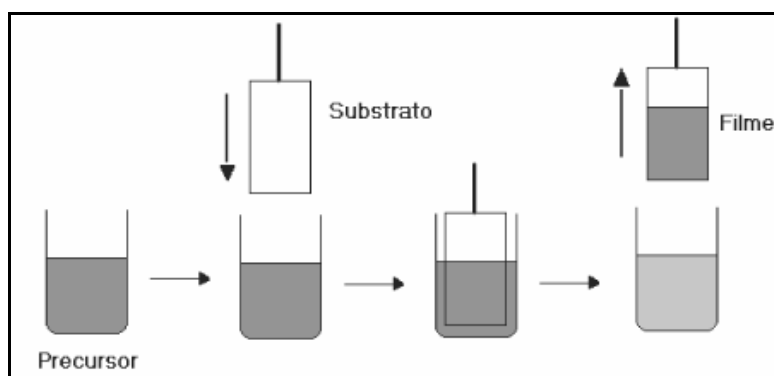


Fig. 3.3. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes pelo processo de cobertura por imersão (Adaptado de Nassar *et. al*, 2003).

Formatted

3.4.4.1.2. Evaporação do solvente

Neste procedimento, colocase um pequeno volume (micro-gota) da solução polimérica na superfície do eléctrodo e deixa-se secar o solvente. A solução polimérica é preparada num electrólito ou solvente onde o polímero seja solúvel. A maior vantagem deste processo é que o revestimento polimérico é imediatamente formado a partir de uma gota da solução contendo a concentração de polímero desejada. Tem como desvantagem a não homogeneidade do revestimento polimérico pela superfície do eléctrodo.

Outro tipo de processo por evaporação de solvente é o chamado revestimento por rotação. Neste processo aplica-se uma gota da solução polimérica (precursor) na superfície de um eléctrodo rotativo, figura 3.4. Com o eléctrodo a girar, o excesso de solução é expelido para fora da superfície do eléctrodo e o filme fino de polímero resultante é seguidamente seco por evaporação do solvente. A forma como o revestimento é colocado na superfície do eléctrodo constitui uma desvantagem, pois deixa de se saber a quantidade exacta de polímero colocada na superfície do eléctrodo. Podem ser aplicadas camadas múltiplas da mesma forma até se obter a espessura desejada. Este processo típico produz filmes finos sem fendas e mais homogéneos que os filmes produzidos pelo processo descrito anteriormente (Arrigan, 1994, Durst *et. al*, 1997, Fungaro and Brett, 2000).

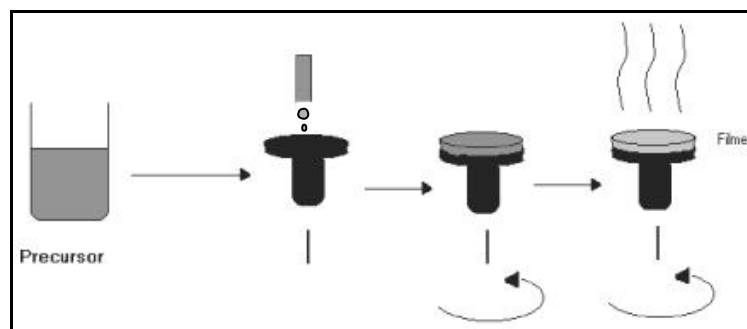


Fig. 3.4. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes pelo processo de revestimento por rotação (Adaptado de Nassar *et. al*, 2003).

3.4.4.1.3. Electrodeposição/Electropolimerização

A electrodeposição também é denominada como deposição redox. Este procedimento baseia-se na variação da solubilidade do polímero com o seu estado de oxidação (e iónico). A deposição do filme ocorre irreversivelmente, quando o polímero é oxidado ou reduzido ao seu estado de menor solubilidade (Arrigan, 1994, Durst *et. al*, 1997).

No processo de electropolimerização, a solução de um monómero é oxidada ou reduzida a uma forma activada que polimeriza até formar um filme polimérico adsorvido directamente na superfície do eléctrodo. O filme polimérico formado deve ser insolúvel no solvente utilizado para que a sua formação e deposição sejam irreversíveis (Durst *et. al*, 1997). A electropolimerização de vários compostos monoméricos substituídos pode levar a eléctrodos quimicamente modificados com interessantes ligações ao analito (Arrigan, 1994).

Se o polímero for electroactivo, estes dois processos possibilitam a determinação da quantidade de polímero colocada a partir do sinal polimérico, pois a área do sinal é proporcional à concentração superficial do polímero. Como desvantagem, estas técnicas são bastante complexas, visto que exigem uma escolha adequada do E_{dep} , da velocidade de varrimento e do pH.

3.5. Polímeros

Um polímero é uma molécula de grandes dimensões, designada por macromolécula, constituída por unidades estruturais repetitivas, os monómeros, os quais se encontram unidos entre si por ligações covalentes. Se apenas uma espécie de monómero está presente na estrutura do polímero, este é chamado de homopolímero. Se são empregues espécies diferentes de monómeros, então o polímero tem a denominação de co-polímero. O número dessas unidades repetitivas pode atingir os milhares (Davim, 1998).

A classificação geral em grupos dos polímeros encontra-se representada na figura 3.5.

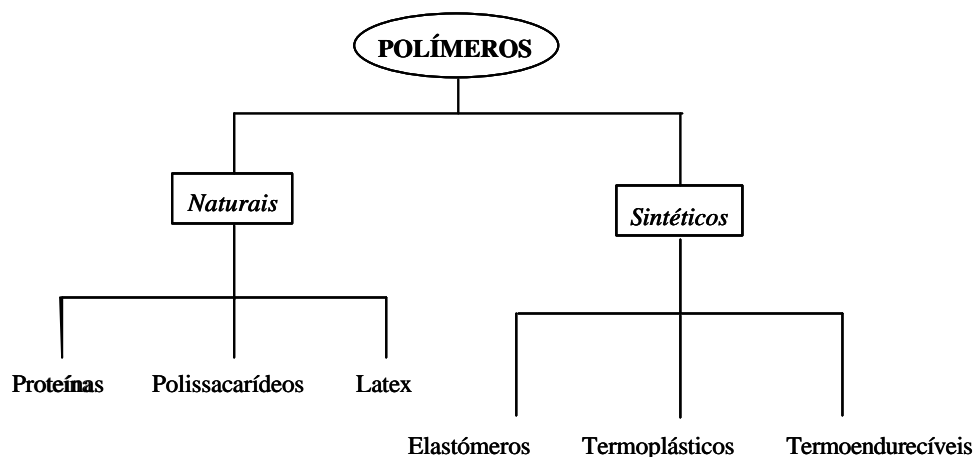


Fig. 3.5. Classificação geral dos polímeros (Davim, 1998).

Os polímeros naturais apresentam estruturas mais complexas do que os sintéticos, podendo dividir-se em proteínas, polissacarídeos e latex. Os elastómeros podem ter origem natural ou sintética. Quer os elastómeros naturais (derivados fundamentalmente do latex), quer os sintéticos têm uma grande elasticidade, ou seja, deformam-se significativamente quando submetidos a uma tensão. Esta deformação é reversível, por consequência o material volta às dimensões iniciais após ser retirada a tensão (Davim, 1998).

Os restantes polímeros sintéticos podem dividir-se em termoplásticos e termoendurecíveis, conforme possam ser fundidos e solidificados repetidamente sem perderem consideravelmente as suas propriedades ou, quando aquecidos, apresentam uma forma permanente. Estes dois tipos de polímeros são geralmente designados por plásticos (Davim, 1998).

A estrutura molecular dos polímeros (Morrison and Boyd, 1994) é de dois tipos:

- longas moléculas, quer lineares, quer ramificadas;
- moléculas de rede tridimensional.

Os polímeros lineares e ramificados podem ser mais ou menos cristalinos e incluem alguns dos materiais também usados como fibras: o nylon, por exemplo. Ao serem aquecidos, estes polímeros amolecem e por esta razão chamam-se, como referido

anteriormente de termoplásticos. É neste estado amolecido que eles se podem moldar ou extruir. Os polímeros de rede tridimensional (ou resinas) são altamente reticulados para formar uma estrutura tridimensional rígida, mas irregular.

Os polímeros podem-se ainda classificar de acordo com a sua polaridade (tabela 3.3).

Tabela 3.3. Classificação dos polímeros de acordo com a polaridade (Gnauck and Frundt, 1991)

Polaridade	Polímero
Muito polares	poliamidas, poliuretanos, ésteres de celulose
Bastante polares	estireno-acrilonitrilo, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(cloreto) de vinilo e seus copolímeros, polímeros termoplásticos tipo éster, polimidas
Pouco polares	copolímeros de etileno e ésteres insaturados, etileno-tetrafluoroetileno, poli(óxido) de fenileno
Não polares	polietileno, polipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno

Os materiais poliméricos, para além das características já mencionadas anteriormente em termos de estrutura e de polaridade, podem ainda ser (Gnauck and Frundt, 1991):

- sólidos e duros, como metais leves, assemelhando-se, em alguns casos, aos materiais de ferro, deixando inclusive de apresentar consistência pegajosa;
- próximos dos metais leves, em termos de densidade;
- completamente transparentes ou completamente opacos;
- muito bons isolantes eléctricos ou, contrariamente, bons condutores;
- solúveis em água ou em líquidos orgânicos
- relativamente inertes quimicamente;
- resistentes às intempéries e biodegradáveis.

3.5.1. Breve história dos polímeros

Um grande marco na história da indústria dos polímeros foi a descoberta do processo de vulcanização da borracha a partir do látex (polímero natural) em 1839 pela Goodyear.

Em meados do séc. XIX, mais concretamente em 1862, realizaram-se, com êxito, os primeiros ensaios para modificar a celulose e gomas elásticas naturais. Destas experiências resultaram produtos sintéticos com propriedades completamente novas: a goma, a fibra vulcanizada e o celulóide. Em 1865 foi descoberto o processo de acetilação da celulose, resultando em produtos comerciais de grande uso: celofane e acetato de celulose (Gnauck and Frundt, 1991).

As propriedades destes novos polímeros, que se passaram a chamar produtos naturais modificados, provaram ser superiores, em muitos aspectos, às dos produtos naturais e levaram à sua utilização em diversos sectores da indústria e em novas aplicações até então impossíveis de aceder com produtos naturais.

Porém, o primeiro polímero puramente sintético somente surgiu em 1907, e foi a resina fenólica Baquelita⁷ descoberta em 1907 por Leo Baekeland resultado da adição de fenol e formaldeído (Gnauck and Frundt, 1991). A partir de 1930 surgiram muitos outros polímeros sintéticos, como se pode ver na tabela 3.4.

A combinação de um conhecimento mais profundo da estrutura dos polímeros e dos vários métodos de polimerização, permitiu um vertiginoso aumento na elaboração de novos polímeros e desse modo surgiram novas aplicações. Por essa razão é que inicialmente os polímeros apenas eram usados em separações químicas utilizando a cromatografia líquida, especialmente a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). Um exemplo é a incorporação de esferas de polímeros de divinilbenzeno/poli(estireno) como adsorvente em colunas de HPLC. Estas colunas são utilizadas para a separação de peptídeos após digestão enzimática, na separação e purificação de peptídeos sintéticos e naturais e na purificação de proteínas para caracterização (BioAgency, 2000). Com o evoluir dos tempos e das necessidades, a utilização dos polímeros em electroanálise começou a diversificar-se um pouco mais e por isso apareceram polímeros de troca iónica, tais como a poli(vinilpiridina), o Tosflex, o Eastman (ver secção 3.3) que podem ter a capacidade de acumular determinadas espécies iónicas e de repelir outras

electrostaticamente. Outro tipo de polímeros que também apareceram são polímeros contendo agentes complexantes. Este tipo de polímeros cresceu muito nas últimas décadas, devido aos usos específicos de tais polímeros em separações selectivas de iões metálicos de soluções (Egawa and Nonaka, 1986). Um exemplo são polímeros quelantes amidoxímicos sintetizados por co-polimerização em suspensão de acrilonitrilo e divinilbenzeno e subsequente modificação química dos grupos ciano por reacção com hidroxilamida (Coutinho *et. al*, 1999). Os polímeros quelantes amidoxímicos têm a capacidade de complexação de iões cobre (Coutinho *et. al*, 1999).

Tabela 3.4. Datas de aparecimento de alguns polímeros sintéticos (adaptado de Gnauck and Frundt, 1991)

Data	Polímero	Data	Polímero
1930	Borracha estireno-butadieno	1943	Silicones
1936	Poli(cloreto) de vinilo (PVC)	1944	Poli(etilenoteraftalato) (PET)
1936	Poli(cloropreno) (<i>neopreno</i>)	1947	Epóxis
1936	Poli(metilmetacrilato)	1948	Resinas ABS
1936	Poli(acetato) de vinilo	1955	Poli(etileno) linear
1937	Poli(estireno)	1956	Poli(oximetileno)
1939	Nylon 66	1957	Poli(propileno)
1941	Poli(tetrafluoroetileno) (<i>teflon</i>)	1957	Poli(carbonato)
1942	Poli(ésteres) insaturados	1964	Resinas ionoméricas
1943	Poli(etileno) ramificado	1965	Poli(imidas)
1943	Borracha butilada	1970	Elastómeros termoplásticos
1943	Nylon 6	1974	Poli(amidas) aromáticas

Devido à facilidade de processamento (muitas vezes em solução) e às suas boas propriedades mecânicas, eléctricas e ópticas, os polímeros rapidamente substituíram materiais mais tradicionais como o vidro, os metais ou materiais inorgânicos, em geral, permitindo a preparação de filmes flexíveis de grandes áreas, e aplicações em inúmeros sectores, nomeadamente na indústria automóvel, na engenharia em geral, em equipamento de burótica, em aplicações desportivas, na indústria electrónica, entre

outras (Enciclopédia Luso-Brasileira de Cultura, 2002). A introdução de novos métodos de fabricação permitiu baixar o preço dos materiais e aumentar a produção (Strong, 1996).

3.5.2. Polímeros iónicos usados no presente trabalho

3.5.2.1. Poli(4-estirenosulfonado de sódio)

O polímero aniónico poli(4-estirenosulfonado de sódio) (PSS), esquematizado na figura 3.6, é um derivado sulfonado do polímero bastante conhecido poli(estireno) apresentando-se na forma de sal sódico (Brandrup *et. al*, 1999), embora também se possa apresentar na forma ácida (Brett *et. al*, 1999).

O polímero poliestireno (fig. 3.7) pode ser produzido a partir da autopolimerização do estireno. O estireno, por sua vez, pode ser obtido por eliminação de dois átomos de hidrogénio da molécula de etilbenzeno, por aplicação de temperaturas elevadas. A primeira obtenção sintética do estireno foi descrita por M. Berthelot em 1868 e continua sendo a base de todas as sínteses industriais do estireno (Gnauck and Frundt, 1991).

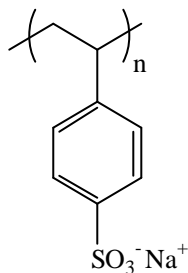
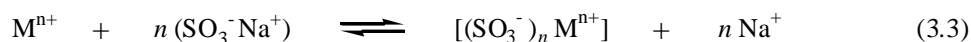


Fig. 3.6. Representação esquemática do sal de sódio do PSS (Hoschi *et. al*, 2001).

Em termos de propriedades físicas e químicas, o PSS tem um $pK_a = 1$ (Lvov *et. al*, 2002) e uma massa molecular monomérica de 206,196 (Hoschi *et. al*, 2001) calculado a partir da forma $PSS Na^+$, é solúvel em água e é termicamente estável (a temperatura de decomposição é de 460 °C (Sigma-Aldrich, 2002)). O PSS contém uma parte hidrofílica (grupos sulfonados e seus contra-íões) e uma parte hidrofóbica (cadeia hidrocarbonada e grupos fenílicos). O PSS, por ser um polímero solúvel em água, por ser portador de carga iónica e por ter um baixo peso molecular, é um polieletrólito (Turro and Okubo, 1982, Ugo and Moretto, 1995, Kogej and Skerjane, 1999).

O PSS actua como permutador catiónico devido à repulsão de cargas entre os grupos aniónicos sulfonados do polímero e entre as espécies que estão carregadas negativamente em solução. A reacção de troca catiónica do PSS em solução encontra-se apresentada seguidamente.



Em solução aquosa de baixa força iónica, o PSS é um poli-anião de cadeia linear. Esta conformação resulta de forças electrostáticas repulsivas entre as cargas adjacentes da cadeia do poli-ião, produzindo uma conformação bastante estendida, com um alinhamento regular dos anéis fenílicos (Turro and Okubo, 1982, Kogej and Skerjane, 1999). Contudo, em soluções de PSS, onde um electrólito simples seja adicionado (por exemplo NaCl), observa-se uma conformação enrolada devido ao efeito de protecção das cargas do polieletrólito pelos contra-catiões provenientes do electrólito (Kogej and Skerjane, 1999).

Um efeito idêntico ao observado por Kogej e Skerjane já foi descrito para o PSS electrostaticamente adsorvido, onde foram obtidas várias camadas de PSS enroladas, sempre que o processo de deposição procedia a partir de soluções de força iónica elevadas, no intervalo 0,1 a 2 M (Lvov *et. al*, 1999, Cho *et. al*, 2001).

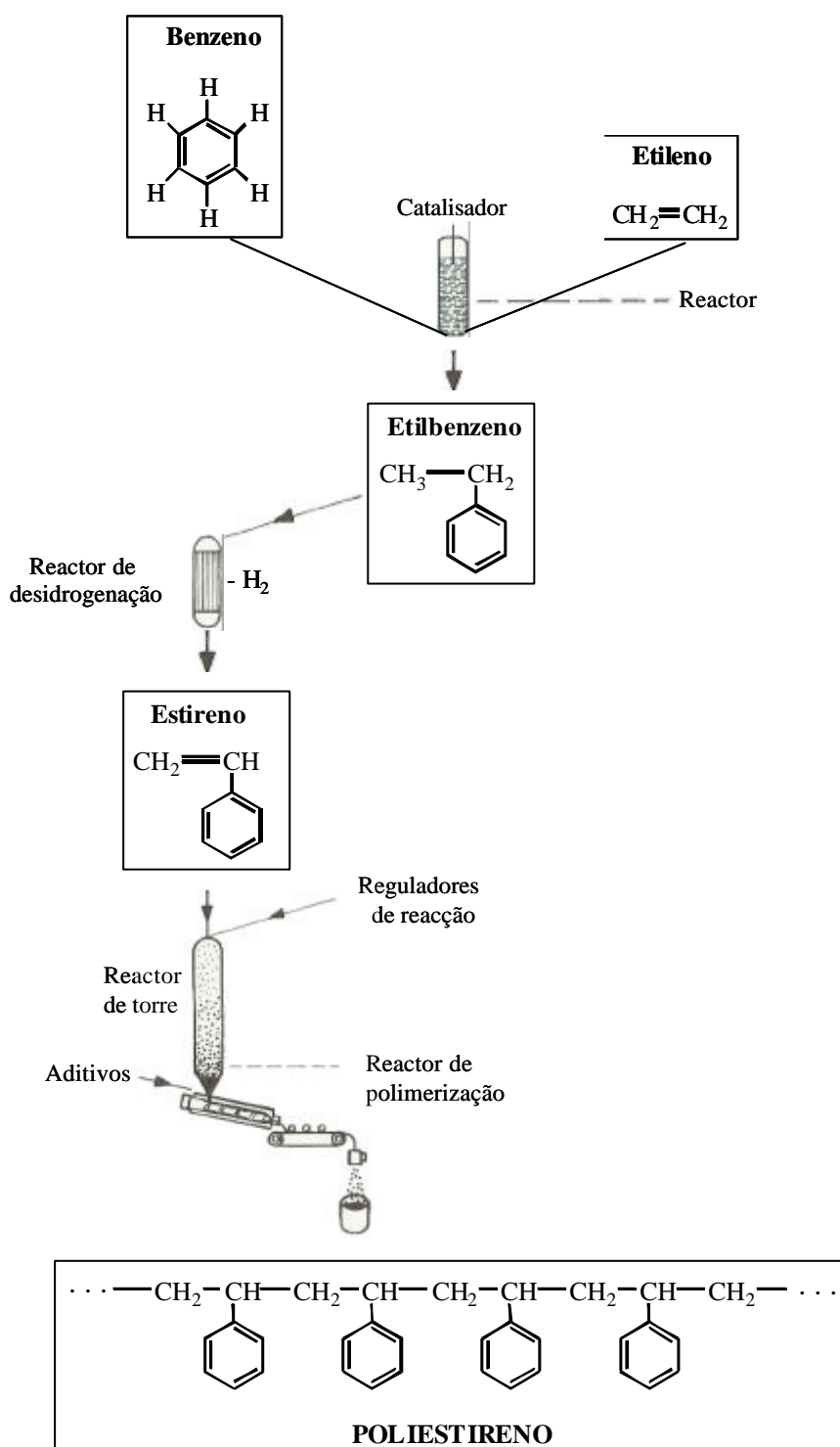


Fig. 3.7. Fabricação do poliestireno (Adaptado de Gnauck and Frundt, 1991).

3.5.2.1.1. Estudos e aplicações realizadas com o PSS

Os estudos realizados com o PSS já remontam à década de 70, em que se estudaram as interações do PSS com poli-catiões (Tsuchida *et. al*, 1972) e as suas propriedades viscoelásticas (Rosser *et. al*, 1976). Os anos 80 ficaram marcados pela utilização do PSS como revestimento de eléctrodos de carbono para o estudo do par redox $\text{Eu}^{2+/3+}$ (Lange *et. al*, 1988), na formação de complexos com a poli-L-lisina, PLL, (Komoto *et. al*, 1980), como componente da alumina (Sakai *et. al*, 1984) e em estudos de conformação da sua cadeia em soluções salinas de KCl e NaCl (Wang and Yu, 1988).

A grande utilização do PSS surge na década de 90 com a sua aplicação em eléctrodos modificados para a produção de biosensores amperométricos. Foi preparado um sensor amperométrico para a glucose, co-imobilizando a enzima *glucose oxidase* com um mediador catiónico num revestimento de poli-pirrol (PP)/PSS (Caglar and Wneck, 1995). Foram também preparados sensores de glucose, de glutamato, de H_2O_2 e de ácido L-láctico por imobilização de enzimas específicas em membranas de PSS/PLL (Mizutani *et. al*, 1995a, Mizutani *et. al*, 1995b, Mizutani *et. al*, 1998, Iwuoha *et. al*, 1999). Estas membranas eliminaram a interferência de espécies iónicas, tais como o ácido L-ascórbico, o ácido úrico e o acetaminofeno, em termos de permeabilidade ao tamanho molecular. Para além disso, são várias as utilizações do PSS, tais como a formação de filmes electroactivos com o poli(pirrol) e com o (N)-metilpirrol em estudos de interacção de proteínas catiónicas (Prezyna *et. al*, 1991a) e de polipeptídeos catiónicos (Prezyna *et. al*, 1991b) com esses filmes, na formação de filmes compósitos com a poli(anilina) em estudos sobre o comportamento electroquímico do filme em soluções de electrólito orgânico (Morita *et. al*, 1994), em revestimentos compósitos de fibras de carbono juntamente com o poli(pirrol) (Iroh and Chen, 1999). Existem também alguns estudos de RMN feitos ao PSS (Tromp *et. al*, 1991, Cosgrove *et. al*, 1992), estudos espectroscópicos ou de adsorção como comprovativos da distribuição de tintas catiónicas ao longo do PSS (Pal and Ghosh, 1992, Neumann *et. al*, 1992, Karube and Iijima, 1997) e estudos do fluxo elongacional do PSS em soluções diluídas (Funatsu *et. al*, 1997). O PSS também foi utilizado na preparação de sensores de fibra óptica (Niwa *et. al*, 1993), em oxidações mediadas por $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{bipy})]^{3+}$ (Genborg and Sharp,

1993), na produção de anti-corpos e no crescimento celular do hibroma HB4C5 (Nagira *et. al*, 1995).

É ainda na década 90 que surge a utilização do PSS em estruturas construídas camada sobre camada (*layer-by-layer*) em partículas coloidais (Sukhorukov *et. al*, 1998) ou na preparação de sensores (Lvov *et. al*, 1999). A década seguinte implementou bastante a utilização deste sistema de camada-sobre-camada incluindo o PSS para as mais variadas aplicações: de electroluminiscência (Kirstein *et. al*, 2000), na preparação de sensores (Ahrens *et. al*, 2001, Hoschi *et. al*, 2001, Ram *et. al*, 2001), em estudos biológicos (Ai *et. al*, 2002, Berth *et. al*, 2002), em estudos de selectividade ao tamanho (Calvo and Wolosiuk, 2002), como suporte de um ião metálico de coordenação (Krass *et. al*, 2003), na fabricação de materiais para a directa e eficiente transferência electrónica (Tedeschi *et. al*, 2004). Porém, a utilização do PSS não passa apenas pela construção de sistemas de camada sobre camada.

O PSS tem sido também usado em estudos da morfologia de camadas mistas de vários poli-electrólitos solúveis em água (Gohy *et. al*, 2001), em materiais de estado sólido (Cho *et. al*, 2001), em interfaces para implantes ósseos (Tryoen-Toth *et. al*, 2002, Vautier *et. al*, 2002), em estudos da mobilidade electroforética de eritrócitos humanos (Neu *et. al*, 2002), na fabricação de sensores micro-tubulares e de sensores de *array* juntamente com a poli(anilina) (Kanungo *et. al*, 2003), no revestimento em multi-camadas de colóides electro-ópticos (Radeva *et. al*, 2003), em estudos da dependência da conformação da cadeia do seu grau de sulfonação e na capacidade de troca iónica em soluções aquosas moderadamente diluídas (Lin *et. al*, 2004).

Para além disso, o PSS também é usado clinicamente como regulador do ião potássio (K^+) e como dispersante para o Ca^{2+} e óxidos metálicos (Sigma-Aldrich, 2002).

Apesar das variadas aplicações analíticas, não se tem conhecimento, até ao momento, da utilização deste polímero como modificador químico tanto de eléctrodos de filme de mercúrio em carbono vítreo, para determinações ASV de metais pesados em amostras estuarinas como, de eléctrodos de carbono vítreo para a determinação de compostos orgânicos. Por outro lado, tanto quanto se saiba, não existem estudos de caracterização completa do PSS imobilizado em carbono vítreo, em termos de morfologia e de capacidade de troca-iónica.

3.5.2.2. Nafion

O polímero Nafion (NA), esquematizado na figura 3.8, foi desenvolvido, na forma de membrana, para a produção electrolítica de cloro pela empresa norte americana DuPont (Fungaro and Brett, 2000). O Nafion consiste num polímero perfluorado com unidades de tetrafluoropoliétileno (unidades monoméricas de 5 a 13), ligado a um éter, que por sua vez está ligado a um ácido sulfónico. Este polímero é um ácido sulfónico perfluorinado de elevado peso molecular e cada unidade monomérica tem um peso molecular¹⁰ de 1100, contendo grupos sulfonados carregados negativamente. Por esta razão, e tal como o PSS, este polímero actua como um permutador catiónico. Assim sendo, e como o Nafion contém também grupos aniónicos sulfonados, a reacção de acumulação de troca catiónica do Nafion é a mesma que a que foi apresentada para o PSS. Os grupos sulfonados carregados negativamente encontram-se fixos em aglomerados fortemente hidrofílicos, que podem formar pontes de hidrogénio com o solvente (Vishnyakov and Neimark, 2001), rodeados por regiões de natureza hidrofóbica, *i.e.*, a cadeia de fluorocarbonetos (Yeager and Steck, 1979, Dam *et. al*, 1995, Vishnyakov and Neimark, 2000, James *et. al*, 2000, Aldrich, 2002). Esta conformação estrutural contribui para a rigidez e insolubilidade das resinas de Nafion (Brandrup *et. al*, 1999). No entanto, a capacidade de troca iónica do Nafion é cerca de 4 vezes mais pequena que as resinas sulfonadas típicas (Yeager and Steck, 1979).

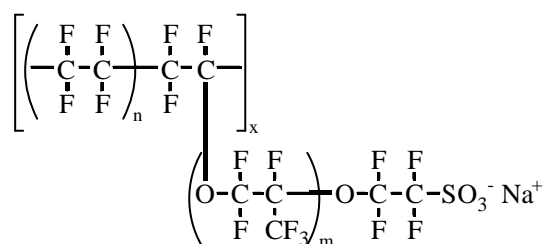


Fig. 3.8. Representação esquemática do Nafion 115Na⁺ (James *et. al*, 2000). A estrutura repetida do Nafion foi construída considerando n= 7 e (x,m)= 1.

¹⁰ Valor de peso equivalente calculado a partir da forma ácida do NA 115 baseado em James *et. al*, 2000 e Sigma-Aldrich, 2003-2004

Os eléctrodos revestidos com Nafion, para além de rejeitarem aniões, apresentam um coeficiente de partição mais elevado para catiões hidrofóbicos do que para catiões hidrofílicos (Moore *et. al*, 1984). Contudo, a capacidade de troca iónica relativa a iões hidrofóbicos é relativamente baixa como resultado de um baixo coeficiente de difusão iónico desses catiões orgânicos grandes no Nafion. No entanto, é ainda possível usar o efeito hidrofóbico do Nafion para acumular espécies neutras (Bard, 1989).

O Nafion é o polímero mais usado na modificação de eléctrodos, especialmente para a determinação de metais pesados em fluidos corporais, águas, leite, minerais, águas residuais e em extractos de lamas como foi mostrado na tabela 3.2 da secção 3.3.

3.5.2.3. Poli-L-lisina

A poli-L-lisina (PLL) é um polímero catiónico constituído por várias unidades monoméricas de L-lisina. A L-lisina é um aminoácido essencial que o corpo humano não produz e que, por essa razão, é obtido por ingestão de alimentos. Este aminoácido apoia o crescimento normal e o desenvolvimento dos idosos e das crianças, ajuda na absorção do cálcio, mantém o balanço adequado de azoto nos adultos, contribui para a diminuição do *herpes labial* e melhora o desempenho físico-atlético, principalmente dos jovens (Morrison and Boyd, 1994).

O peso molecular de cada unidade monomérica de PLL é de 209. A figura 3.9 apresenta a estrutura da PLL.

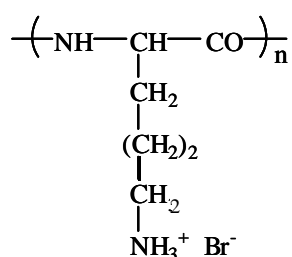


Fig. 3.9. Representação esquemática da PLL.

O polímero de PLL é bastante usado em estudos medicinais, tais como a identificação de vários vírus das batatas (Bystricka *et. al*, 2003), em doenças humanas, tais como a doença de Alzheimer e a fibróide cística (Sabate and Estelrich, 2003). Também se modificou o HMDE com a PLL (HMDE/PLL) para a acumulação de pentacianonitrosoterrato(II) (nitroprussiato) (Pirzad *et. al*, 1994) e de hexacianoterrato(III) na presença de Cu(II) (Moreira and Fogg, 1990).

As suas aplicações passam também por saber quais as potencialidades da proteína redox humana - adrenodoxina (Johnson *et. al*, 2003) e, tal como o PSS, é também usado em interfaces para implantes ósseos (Tryoen-Toth *et. al*, 2002, Vautier *et. al*, 2002) e na preparação de sensores de glucose, glutamato, H_2O_2 e ácido L-láctico para imobilizar determinadas enzimas em membranas de PSS/PLL (Mizutani *et. al*, 1995a, Mizutani *et. al*, 1995b, Mizutani *et. al*, 1998, Iwuoha *et. al*, 1999).

3.6. Apontamentos finais

Na área de investigação que envolve eléctrodos de mercúrio quimicamente modificados para determinação de metais pesados já foram utilizadas membranas de diálise e de acetato de celulose, onde ocorre uma exclusão por tamanho molecular permitindo melhorar o desempenho dos eléctrodos em matrizes complexas, minorando o bloqueio por tensioactivos. Para além desse tipo de modificação, o uso de polímeros iónicos tem sido uma abordagem muito generalizada. Apesar da existência de uma grande variedade de polímeros e de estes serem bastante utilizados verifica-se que alguns conseguem eliminar os efeitos da maioria dos tensioactivos presentes nas amostras, mas a sensibilidade aos metais pesados diminui comparativamente ao eléctrodo de filme de mercúrio convencional, devido a restrições à difusão dos catiões metálicos.

É ainda de salientar uma vez mais, que o PSS nunca foi usado como modificador químico de eléctrodos de filme de mercúrio, para a determinação ASV de metais pesados em amostras contendo níveis moderados de matéria orgânica.

3.7. Referências

Adams, R. N., *Carbon paste electrodes*, Anal. Chem., 30 (1958) 1576

Agra-Gutiérrez C., Hardcastle, J. L., Ball, J. C., Compton, R. G., *Anodic stripping voltammetry of copper at insonated glassy carbon-based electrodes: application to the determination of copper in beer*, Analyst, 124 (1999) 1053

Formatted

Ahrens, H., Baltes, H., Schmitt, J., Mohwald, H., Helm, C. A., *Polyelectrolyte adsorption onto insoluble monolayers at the air/water interface*, Macromolec., 34 (2001) 4504

Formatted

Ai, H., Fang, M., Jones, S. A., Lvov, Y. M., *Electrostatic layer-by-layer nanoassembly on biological microtemplates: platelets*, Biomacromolec., 3 (2002) 560

Formatted

Aldrich, *Technical Information Bulletin Number AL-163 Catalogue*, 2002

Anderson, J. L., Coury, L. A., Leddy, J., *Dynamic electrochemistry: Methodology and application*, Anal. Chem., 70 (1998) 519R-589R

Formatted

Arrigan, D. W. M., *Voltammetric determination of trace metals and organics after accumulation at modified electrodes*, Analyst, 119 (1994) 1953

Formatted

Baldwin, R. P., Thomsen, K. N., *Chemically modified electrodes in liquid chromatography detection: a review*, Talanta, 38 (1991) 1

Formatted

Berth, G., Voigt, A., Dautzenberg, H., Donath, E., Mohwald, H., *Polyelectrolyte complexes and layer-by-layer capsules from chitosan/chitosan sulfate*, Biomacromolec., 3 (2002) 579

Formatted

BioAgency, Catalogue, 2000

Bard, A. J., *Electroanalytical chemistry-A series of advances*, Marcel Dekker, Inc., Vol. 16, 1989, Cap. III

Bond, A. M., Reust, R. B., *A simple pretreatment of urine for the direct differential-pulse anodic stripping voltammetric determination of lead*, Anal. Chim. Acta, 162 (1984) 389

Formatted

Brainina, K. Z., Tchernyshova, A. V., Stozhko, N. Y., Kalnyshevskaya, L. N., *In situ modified electrodes in stripping voltammetry*, Analyst, 114 (1989) 173

Formatted

Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., *Polymer Handbook*, John Wiley, New York, 4th Ed., 1999, Pág.V91.

- Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., Matasyk, F.-M., Matasyk, S., Kumbhat, S., *Nafion-coated mercury thin-film electrodes for batch-injection analysis with anodic stripping voltammetry*, *Talanta*, 43 (1996) 2015 Formatted
- Brett, C. M. A., Fungaro, D. A., *Modified electrode voltammetric sensors for trace metals in environmental samples*, *J. Braz. Chem. Soc.*, 11 (2000a) 298 Formatted
- Brett, C. M. A., Fungaro, D. A., *Poly(ester sulphonic acid) coated mercury thin film electrodes: characterization and application in batch injection analysis stripping voltammetry of heavy metal ions*, *Talanta*, 50 (2000b) 1223 Formatted
- Brett, C. M. A., Fungaro, D. A., Morgado, J. M., Gil, M. H., *Novel polymer-modified electrodes for batch injection sensors and application to environmental analysis* *J. Electroanal. Chem.*, 468 (1999) 26
- Bucková, M., Vanicková, M., Labuda, J., *Some analytical properties of the Nafion-coated mercury film electrode*, *Chem. Papers*, 50 (1996) 279
- Buscher, K., Graf, K., Ahrens, H., Helm, C. A., *Influence of adsorption conditions on the structure of polyelectrolyte multilayers*, *Langmuir*, 18 (2002) 3585 Formatted
- Bystricka, D., Lenz, O., Mraz, I., Dedic, P., Sip, M., *DNA microarray: Parallel detection of potato viruses*, *Acta Virolog.*, 47 (2003) 41 Formatted
- Caglar, P., Wneck, G. E., *Glucose-sensitive polypyrrole/poly(styrenesulfonate) films containing co-immobilized glucose oxidase and (ferrocenylmethyl) trimethylammonium bromide*, *J. Macrom. Sci. Pure Appl. Chem.*, 2 (1995) 349 Formatted
- Cai, X., Rivas, G., Shirashi, H., Farias, P., Wang, J., Tomschik, M., Jelen, F., Palecek, E., *Electrochemical analysis of formation of polynucleotide complexes in solution and at electrode surfaces*, *Anal. Chim. Acta*, 344 (1997) 65 Formatted
- Calvo, E. J., Wolosiuk, A., *Donnan permselectivity in layer-by-layer self-assembled redox polyelectrolyte thin films*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 124 (2002) 8490 Formatted
- Campanella, L., Ferri, T., Petronio, B.M., *Preparation and characterization of a polymer-modified mercury film electrode for selenium (IV)*, *Analisis*, 24 (1996) 35 Formatted
- Capelo, S., Mota, A. M., Gonçalves, M. L. S., *Complexation of lead with humic matter by DPASV. Avoidance of adsorption on Nafion coated mercury film electrode*, *Electroanal.*, 7 (1995) 563 Formatted
- Cho, J., Char, K., Kim, S.-Y., Hong, J.-D., Kim, D. Y., Lee, K.-B., *Change in electrical characteristics of poly(p-phenylene vinylene)-based self-assembled devices by addition of ionic salt to poly(sodium 4-styrenesulfonate)*, *Synth. Met.*, 124 (2001) 415 Formatted

Cosgrove, T., Obey, T. M., Taylor, M., *Solvent relaxation NMR-bound fraction determination for sodium poly(styrenesulfonate) at the solid-solution interface*, Colloid. Surf., 64 (1992) 311

Coutinho, F. M. B., Rezende, S. M., Barbosa, C. C. R., *Amidoxime chelating resins*, Polímeros, 9 (1999) 129

Formatted

Dalangin, R. R., Gunasingham, H., *Mercury(II)acetate-Nafion modified electrode for anodic stripping voltammetry of lead and copper with flow-injection analysis*, Anal. Chim. Acta, 291 (1994) 81

Formatted

Dam, M. E. R., Schroder, K. H., *Mercury film electrodes coated with negatively charged polymer films in speciation studies of trace amounts of lead*, Electroanal., 8 (1996) 1040

Formatted

Formatted

Dam, M. E. R., Thomsen, K. N., Pickup, P. G., Schroder, K. H., *Comparative study of polymer-coated mercury film electrodes for voltammetric analysis of lead and cadmium in the presence of surfactants*, Electroanal., 7 (1995) 70

Formatted

Davim, J. P. *Tecnologia dos materiais plásticos*, Universidade Aberta, Lisboa, 1998, Pág. 16, 17

Durst, R. A., Baumner, A. J., Murray, R. W., Buck, R. P., Andrieux, C. P., *Chemically modified electrodes: recommended terminology and definitions (IUPAC Recommendations 1997)*, Pure & Appl. Chem., 69 (1997) 1317

Formatted

Egawa, H., Nonaka, T., *Studies of selective adsorption resins. XXIV. Preparation and properties of macroreticular chelating resins containing both polyethylenepolyamine side chains and mercapto groups*, J. Appl. Polym. Sci., 31 (1986) 1677

Formatted

Enciclopédia Luso-Brasileira de Cultura, Editorial Verbo, Vol. 15, Lisboa, 2002, Pág. 1314

Ferancova, A., Labuda, J., *Cyclodextrins as electrode modifiers*, Fresenius J. of Anal. Chem., 370 (2001) 1

Formatted

Formatted

Florou, A. B., Prodromidis, M. I., Karayannis, M. I., Tzouwara-Karayanni, S. M., *Flow electrochemical determination of ascorbic acid in real samples using a glassy carbon electrode modified with a cellulose acetate film bearing 2,6-dichloroindophenol*, Anal. Chim. Acta, 409 (2000a) 113

Florou, A. B., Prodromidis, M. I., Karayannis, M. I., Tzouwara-Karayanni, S. M., *Electrocatalysis of sulphide with a cellulose acetate film bearing 2,6-dichloroindophenol. Application to sewage using a fully automated flow injection manifold*, Talanta, 52 (2000b) 465

Formatted

Funatsu, Y., Fukao, K., Miyamoto, Y., *Elongational flow study of poly(styrenesulfonate) in dilute solution*, Polymer, 38 (1997) 2857

Formatted

Fungaro, D. A., Brett, C. M. A., *Eléctrodos modificados com polímeros perfluorados e sulfonados: aplicações em análises ambientais*, Química Nova, 23 (2000) 805

Formatted

Gao, Z., Chen, B., Zi, M., *Voltammetric determination of dopamine in the presence of ascorbic acid at over-oxidized polypyrrole-indigo carmine film coated electrodes*, Analyst, 119 (1994) 459

Genborg, A., Sharp, M., *Studies of mediated oxidation reactions of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ and catechol at glassy carbon electrodes coated with thin-films of poly(styrene-sulfonate) containing $\text{Os}(\text{BiPy})_3^{(3+/2+)}$ redox sites*, Electrochim. Acta, 38 (1993) 1321

Formatted

Gnauck B., Frundt, P., *Iniciación a la química de los plásticos*, Hanser editorial, Barcelona, 1991.

Gohy, J. F., Varshney, S. K., Jerome, R., *Morphology of water-soluble interpolyelectrolyte complexes formed by poly(2-vinylpyridinium)-block-poly(ethylene oxide) diblocks and poly(4-styrenesulfonate) polyanions*, Macromolec., 34 (2001) 2745

Formatted

Gorski, W., Cox, J. A., *Stripping voltammetry with preconcentration through chemical reactions coupled to charge transfer in an ionomer-coated electrode: application to the determination of a nitrosamine*, Anal. Chem., 64 (1992) 2706

Formatted

Haruvy, Y., Gilath, E., Maniewicz, M., Eisenberg, N., *Sol-gel replication of microoptical elements arrays*, Chem. Mater., 9 (1997) 2604

Formatted

Hosci, T., Saiki, H., Kuwazawa, S., Tsuchiya, C., Chen, Q., Anzai, J-I., *Selective permeation of hydrogen peroxide through polyelectrolyte multilayer films and its use for amperometric biosensors*, Anal. Chem., 73 (2001) 5310

Formatted

Hoyer, B., Florence, T. M., *Application of polymer-coated glassy carbon electrodes to the direct determination of trace metals in body fluids by anodic stripping voltammetry*, Anal. Chem., 59 (1987) 2839

Formatted

Hoyer, B., Florence, T. M., Batley, G. E., *Application of polymer-coated glassy carbon electrodes in anodic stripping voltammetry*, Anal. Chem., 59 (1987) 1608

Formatted

Formatted

Hoyer, B., Jensen, N., *Signal stability of nafion-coated thin mercury film electrodes for stripping voltammetry*, Talanta, 41 (1994) 449

Formatted

Ijeri, V. S., Srivastava, A. K., *Voltammetric determination of copper at chemically modified electrodes based on crown ethers*, Fresenius J. Anal. Chem., 367 (2000) 373

Formatted

Iroh, J. O., Chen, Y., *Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole-poly(styrenesulfonate) composite coatings on carbon fibers*, Polymer Composites, 20 (1999) 482

Formatted

Iwuoha, E. I., Rock, A., Smith, M. R., *Amperometric L-lactate biosensors: 1. Lactic acid acid sensing electrode containing lactate oxidase in a composite poly-L-lysine matrix*, *Electroanal.*, 11 (1999) 367

Formatted

James, P. J., Elliot, J. A., McMaster, T. J., Newton, J. M., Elliot, A. M. S., Hanna, S., Miles, M. J., *Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering*, *J. Materi. Sci.*, 35 (2000) 5111

Formatted

Johnson, D., Norman, S., Tuckey, R. C., L. Martin, L., *Electrochemical behaviour of human adrenodoxin on a pyrolytic electrode*, *Bioelectrochem.*, 59 (2003) 41

Formatted

Kanungo, M., Kumar, A., Contractor, A. Q., *Microtubule sensors and sensor array based on polyaniline synthesized in the presence of poly(styrenesulfonate)*, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 5673

Formatted

Karube, Y., Iijima, T., *Effect of sodium poly(styrenesulfonate) on acid dyeing of nylon with C I Acid Orange 7*, *Sen-I Gakkaishi*, 53 (1997) 258

Formatted

Kirstein, S., Bourbon, S., Gao, M. Y., De Rossi, U., *Layer-by-layer deposition of β -aggregates and polyelectrolytes for electroluminescence applications : A spectroscopic study*, *Israel J. Chem.*, 40 (2000) 129

Formatted

Kissinger, P. T., Heineman, W. R., *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2nd Ed., 1996, Cap. 13

Kogej, K., Skerjane, J., *Hydrodynamic investigations of polyelectrolyte-surfactant complexes in aqueous solutions*, *Acta Chim. Slov.*, 46 (1999) 4812

Formatted

Konvalina, J., Khaled, E., Vytras, K., *Carbon paste electrode as a support for mercury film in potentiometric stripping determination of heavy metals*, *Collection of Czechoslovak Chemical Communic.*, 65 (2000) 1047

Komoto, T., Cho, C. S., Kawali, T., *Conformational change of poly-L-lysine by conformation of complexes with poly(styrenesulfonate)*, *Makromolek. Chemie-Macromolec. Chem. Phys.*, 181 (1980) 497

Krass, H., Papastavrou, G., Kurth, D. G., *Layer-by-layer self-assembly of a polyelectrolyte bearing metal ion coordination and electrostatic functionality*, *Chem. of Mater.*, 15 (2003) 196

Labuda, J., Vanickova, M., Buckova, M., Kurgova, E., *Development in voltammetric analysis with chemically modified electrodes and biosensors*, *Chemical Papers-CHEMICKE ZVESTI*, 54 (2000) 95

Labuda J., Vanickova M., Uhlemann E., Mickler W., *Applicability of chemically modified electrodes for determination of copper species in natural waters*, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1994) 517

- Lane, R. F., Hubbard, A. T., *Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents*, J. Phys. Chem., 77 (1973a) 1401 Formatted
- Lane, R. F., Hubbard, A. T., *Electrochemistry of chemisorbed molecules. II. Influence of charged chemisorbed molecules on the electrode reactions of platinum complexes*, J. Phys. Chem., 77 (1973b) 1411 Formatted
- Lange, R., Doblhofer, K., Storck, W., *Europium(II/III) on poly(styrenesulfonate) coated electrodes of stable electrochemical performance*, Electrochim. Acta, 33 (1988) 385 Formatted
- Lima, O. J., Aguiere, D. P., Oliveira, D. C., Silva, M. A., Mello, C., Leite, C. A., Sacco, H. C., Ciuffi, K. J., *Porphyrins entrapped in an alumina matrix*, Mater. Chem., 11 (2001) 2476 Formatted
Formatted
Formatted
- Lin, K. F., Cheng, H. L., Cheng, Y. H., *Dependence of chain conformation on degree of sulfonation and counterion dissociation of sodium poly(styrenesulfonate) in semidilute aqueous solution*, Polymer, 45 (2004) 2387 Formatted
- Lobnik, A., Oehme, I., Murkovic, I., Wolfbeis, O. S., *pH optical sensors based on sol-gels: chemical dopant versus covalent immobilization*, Anal. Chim. Acta, 367 (1998) 159 Formatted
- Lojou, E., Bianco, P., *Electroanalysis of cationic species at membrane-carbon electrodes modified by polysaccharides. Bioaccumulation at microorganism-modified electrodes*, Talanta, 51 (1977) 1077 Formatted
- Lojou, É., Luciano, P., Notsche, S., Bianco, P., *Poly(ester-sulfonic acid): modified carbon electrodes for the electrochemical study of c-type cytochromes*, Electrochim. Acta, 44 (1999) 3341
- Lisowska-Oleksiak, A., Kazubowska, K., Kuprieswka, A., *Ionic transport of Li⁺ in polymer films consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(4-styrenesulphonate)*, J. Electroanal. Chem., 501 (2001) 54 Formatted
- Lvov, Y., Ariga, K., Onda, M., Ichinose, I., Kunitake, T., *A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and polycation*, Colloids and Surf. A, 146 (1999) 337 Formatted
- Lvov, Y., Price, R., Gaber, B., Ichinose, I., *Thin film nanofabrication via layer-by-layer adsorption of tubule halosite, spherical silica, proteins and polycations*, Colloids and Surf. A: Physicochem. Engineer. Aspects, 198-200 (2002) 375
- Martin, C. R., Rhodes, T. A., Ferguson, J. A., *Dissolution of perfluorinated ion-containing polymers*, Anal. Chem., 54 (1982) 1639 Formatted
- Matysik, F.M., Matysik, S., Brett, A. M. O., Brett, C. M. A., *Ultrasound-enhanced anodic stripping voltammetry using perfluorosulfonated ionomer-coated mercury thin-film electrodes*, Anal. Chem., 69 (1997) 1651 Formatted

Merz, A., Bard, A. J., *A stable surface modified platinum electrode prepared by coating with electroactive polymer*, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 3222

Metelka, R., Vytras, K., Bobrowski, A., *Effect of the modification of mercuric oxide on the properties of mercury films at HgO-modified carbon paste electrodes*, J. Solid State Electrochem., 4 (2000) 348

Mizutani, F., Sato, Y., Hirata, Y., Yabuki, S., *High-throughput flow-injection analysis of glucose and glutamate in food and biological samples by using enzyme/polyion complex-bilayer membrane-based electrodes as the detectors*, Biosens.Bioelectr., 13 (1998) 809

Formatted

Mizutani, F., Yabuki, S., Hirata, Y., *Amperometric L-lactate-sensing electrode based on a polyion complex layer containing lactate oxidase. Application to serum and milk samples*, Anal. Chim. Acta, 314 (1995a) 233

Formatted

Mizutani, F., Yabuki, S., Hirata, Y., *Amperometric biosensors using Poly-L-lysine / Poly(styrenesulfonate) membranes with immobilized enzymes*, Denki Kagaku, 12 (1995b) 1100

Formatted

Miwa, T., Jin, L.-T., Mizuike, A., *Differential-pulse anodic stripping voltammetry of copper with a chemically-modified glassy carbon electrode*, Anal. Chim. Acta, 160 (1984) 135

Formatted

Moore, R. B., Wilkerson, J. E., Martin, C. R., *High-performance liquid chromatography studies of the ion-exchange selectivity of Nafion*, Anal. Chem., 56 (1984) 2572

Formatted

Moreira, J. C., Fogg, A. G., *Modification of electrodes with adsorbed polyamino acids. Part 2. Adsorptive stripping voltammetry determination of hexacyanoferrate(III) at a HMDE in the presence of an adsorbed layer of copper-modified Poly-L-Lysine*, Analyst, 115 (1990) 1565

Morita, M., Miyazaki, S., Tanque, H., Ishikawa, M., Matsuda, Y., *Electrochemical behavior of polyaniline-poly(styrenesulfonate) composites films in organic electrolyte-solutions*, J. Electrochem. Society, 141 (1994) 1409

Morrison, R., Boyd, R., *Química orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 11^a Ed., 1994, Pág. 533, 1327

Morrison, G. M. P., Florence, T. M., *Comparision of physicochemical speciation procedures with metal toxicity to chlorella pyrenoidosa*, Anal. Chim. Acta, 209 (1988) 97

Formatted

Morrison, G. M. P., Florence, T. M., *Electrochemical speciation analysis of metals at membrane coated electrodes*, Electroanal., 1 (1989) 485

Formatted

Murray, R. W., Ewing, A. G., Durst, R. A., *Chemically modified electrodes: Molecular design for electroanalysis*, Anal. Chem., 59 (1987) 379A

Formatted

- Nagira, K., Hayashida, M., Shiha, M., Sasamoto, K., Kina, K., Osada, K., Sugahara, T., Hara, T., Yamamoto, Y., Murakami, H., *Effects of sodium poly(styrenesulfonate) on a antibody-production and cell-growth of HB4C5 hybridoma cells*, *Polymer J.*, 27 (1995) 719 Formatted
- Nassar, E. J., Ciuffi, K. J., Gonçalves, R. R., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., *Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating"*, *Quim. Nova*, 26 (2003) 674 Formatted
- Nassar, E. J., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., *Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método Sol-Gel*, *Quim. Nova*, 25 (2002) 27 Formatted
- Neu, B., Meiselman, H. J., Baumler, H., *Electrophoretic mobility of human erythrocytes in the presence of poly(styrenesulfonate)*, *Electrophor.*, 23 (2002) 2363 Formatted
- Neumann, M. G., Gessner, F., Desena, G. L., *The adsorption of basic-dyes by poly(styrenesulfonate)*, *Dyes and Pigments*, 20 (1992) 155 Formatted
- Niwa, M., Yamamoto, T., Higashi, N., *Polyion-complexed multibilayer coatings of plastic optical fibers as a basis for optical-fiber sensors*, *J. Materi. Chem.*, 3 (1993) 703 Formatted
- Pal, M. K., Ghosh, J. K., *Spectroscopic probe of the distribution of cationic drug or dye between anionic polymers*, *J. Macromolec. Science-Pure Applied Chem.*, 29 (1992) 1057 Formatted
- Pirzad, R., Moreira, J. C., Rangel, A. O. S. S., Alonso, R. M., Edmonds, T. E., Fogg, A. G., *Differential-pulse cathodic stripping voltammetric determination of sodium nitroprusside at a hanging mercury drop electrode aided by copper(II) and poly-L-lysine modification*, *Analyst*, 119 (1994) 963 Formatted
- Prezyna, L. A., Wnek, G. E., Qiu, Y. J., Reynolds, J. R., *Interaction of a cationic protein with electroactive polypyrrole poly(styrenesulfonate) and poly(N-methylpyrrole) poly(styrenesulfonate) films*, *Annals New York Academy Sciences*, 618 (1991a) 592 Formatted
- Prezyna, L. A., Wnek, G. E., Qiu, Y. J., Reynolds, J. R., *Interaction of a cationic polypeptide with electroactive polypyrrole/poly(styrenesulfonate) and poly(N-methylpyrrole) poly(styrenesulfonate) films*, *Synthetic Metals*, 41 (1991b) 979 Formatted
- Radeva, T., Milkova, V., Petkanchin, I., *Electro-optics of colloids coated with multilayers from strong polyelectrolytes: surface charge relaxation*, *J. Coll. and Interf. Scien.*, 266 (2003) 141
- Raj, C. R., Ohsaka, T., *Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer*, *J. Electroanal. Chem.*, 496 (2001) 44
- Ram, M. K., Bertoncello, P., Ding, H., Paddeu, S., Nicolini, C., *Cholesterol biosensors prepared by layer-by-layer technique*, *Biosens. & Bioelectr.*, 16 (2001) 849 Formatted

Rosser, R. W., Nemoto, N., Schrag, J. L., Ferry, J. D., *Infinite-dilution viscoelastic properties of sodium poly-(styrenesulfonate)*, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 16 (1978) 1031

Formatted

Sabate, R., Estelrich, J., *Disaggregating effects of ethanol at low concentration on beta-poly-L-lysines*, Internat. J. of Biologic. Macromolec., 32 (2003) 10

Formatted

Sakay, Y., Sadaoka, Y., Omura, H., Watanabe, N., *Humidity dependence of the conductivity of alumina containing poly-(styrenesulfonate) sodium-salt*, Kobunshi Ronbunshu, 41 (1984) 205

Sigma-Aldrich Catalogue, Ref. Product Number 24,305-1, 2002

Sigma-Aldrich, *Handbook of fine chemicals and laboratory equipment*, 2003-2004

Smart, R. B., Stewart, E. E., *Differential pulse anodic stripping voltammetry of cadmium (II) at a membrane-covered electrode: measurement in the presence of model organic compounds*, Environ. Sci. Technol., 19 (1985) 137

Formatted

Smyth, W. F., *Analytical chemistry of complex matrices*, Wiley Teubner, New York, USA, 1996

Stewart, E. E., Smart, R. B., *Differential pulse anodic stripping voltammetry of cadmium(II) with a rotating membrane-covered mercury film electrode*, Anal. Chem., 56 (1984) 1131

Formatted

Strong, A. B., *Plastics materials and processing*, Prentice-Hall, New Jersey, USA, 1996

Sukhorukov, G. B., Donath, E., Lichtenfeld, H., Knippel, M., Budde, A., Mohwald, H., *Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles*, Colloids and Surf. A Physicochemi. and Engineer. Aspects, 137 (1998) 253

Švancara, I., Vytras, K., Barek, J., Zima, J., *Carbon paste electrodes in modern electroanalysis*, Crit. Rev. Anal Chem., 31 (2001) 311

Szentirmay, M. N., Martin, C. R., *Ion-exchange selectivity of nafion films on electrode surfaces*, Anal. Chem., 56 (1984) 1898

Formatted

Tedeschi, C., Li, L. D., Mohwald, H., Spitz, C., von Seggern, D., Menzel, R., Kirstein, S., *Engineering of layer-by-layer coated capsules with the prospect of materials for efficient and directed electron transfer*, J. of Amer. Chem. Soc., 126 (2004) 3218

Formatted

Tercier, M-L., Buffle, J., *Antifouling membrane-covered voltammetric microsensor for in-situ measurements in natural waters*, Anal. Chem., 68 (1996) 3670

Formatted

Tromp, R. H., Vandermaarel, J. R. C., Debleijser, J., Leyte, J. C., *Counterion dynamics in cross-linked poly(styrenesulfonate) systems studied by NMR*, Biophys. Chem., 41 (1991) 81

Formatted

Tryoen-Toth, P., Vautier, D., Haikel, Y., Voegel, J. C., Schaaf, P., Chluba, J., Ogier, J., *Viability, adhesion, and bone phenotype of osteoblast-like cells on polyelectrolyte multiplayer films*, *J. of Biomed. Mater. Research*, 60 (2002) 657

Formatted

Tsuchida, E., Osada, Y., Sanada, K., *Interaction of poly-(styrenesulfonate) with polycations carrying charges in chain backbone*, *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, 10 (1972) 3397

Turro, N. J., Okubo, T., *Intramolecular excimer formation in aqueous solutions of sodium poly(styrenesulfonate)*, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 1485

Formatted

Ugo, P., Moretto, L., *Ion-exchange voltammetry at polymer-coated electrodes: principles and analytical prospects*, *Electroanal.*, 7 (1995) 1105

Ugo, P., Moretto, L. M., Mazzocchin, G. A., *Ion-exchange voltammetry of copper ions in chloride media at glassy carbon electrodes modified with polycationic ionomers*, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 229

Ugo, P., Moretto, L. M., Vezzà, F., *Ionomer-coated electrodes and nanoelectrode ensembles as electrochemical environmental sensor: recent advances and prospects*, *Chemphyschem*, 3 (2002) 917

Ugo, P., Zangrando, V., Moretto, L. M., Brunetti, B., *Ion-exchange voltammetry and electrocatalytic sensing capabilities of cytochrome c at polyestersulfonated ionomer coated glassy carbon electrodes*, *Biosens. Bioelectr.*, 17 (2002) 479

Formatted

van de Mark, M. R., Miller, L. L., *A poly-p-nitrostyrene electrode surface. Potential dependent conductivity and electrocatalytic properties*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3223

Vanicková, M., Labuda, J., Paulovicová, E., Fisera, M., *Performance of the nafion-coated mercury film electrode in the determination of heavy metals in samples containing surfactants*, *Chem. Anal. (Warsow)*, 39 (1994) 615

Vautier, D., Karsten, V., Egles, C., Chluba, J., Schaaf, P., Voegel, J. C., Ogier, J., *Polyelectrolyte multilayer films modulate cytoskeletal organization in chondrosarcoma cells*, *J. of Biomater. Science-Polymer Ed.*, 13 (2002) 713

Formatted

Vishnyakov, A., Neimark, A. V., *Molecular simulation study of Nafion membrane solvation in water and methanol*, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 4471

Formatted

Vishnyakov, A., Neimark, A. V., *Molecular dynamics simulation of Nafion oligomer solvation in equimolar methanol - water mixture*, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 9586

Zen, J.-M., Chen, P.-J., *A selective voltammetric method for uric acid and dopamine detection using clay-modified electrodes*, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 5087

Formatted

- Zen, J.-M., Chung, M.-J., *Square-wave voltammetric stripping analysis of bismuth (III) at a poly(4-vinylpyridine)/mercury film electrode*, *Anal. Chim. Acta*, 320 (1996) 43 Formatted
- Zen, J.-M., Ting, Y.-S., *Square-wave voltammetric stripping analysis of lead (II) at a Nafion/copper-mercury film electrode*, *Anal. Chim. Acta*, 332 (1996) 59
- Zen, J.-M., Wu, J.-W., *A voltammetric method for the determination of lead (II) at a poly(4-vinylpyridine)/mercury film electrode*, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3966 Formatted
- Zook A., Leddy J., *Density and solubility of nafion: recast, annealed, and commercial films*, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3793 Formatted
- Walcarius, A., *Zeolite-modified electrodes in electroanalytical chemistry*, *Anal. Chim. Acta*, 384 (1999) 1 Formatted
- Wang, J., Golden, T., *Metalloporphyrins chemically modified glassy carbon electrodes as catalytic voltammetric sensors*, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1397
- Wang, J., Bonakdar, M., Pack, M. M., *Glassy carbon electrodes coated with cellulose acetate for adsorptive stripping voltammetry*, *Anal. Chim. Acta*, 192 (1987a) 215 Formatted
- Wang, J., Golden, T., Tuzhi, P., *Poly(4-vinylpyridine)-coated glassy carbon flow detectors*, *Anal. Chem.*, 59 (1987b) 740 Formatted
- Wang, J., Hitchins, D., *Thin-layer electrochemical detector with a glassy carbon electrode coated with a base-hydrolyzed cellulosic film*, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1536 Formatted
- Wang, J., Hutchins-Kumar, L. D., *Cellulose acetate coated mercury film electrodes for anodic stripping voltammetry*, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 402 Formatted
- Wang, J., Leech, D., Ozsoz, M., Martinez, S., *On-step fabrication of glucose sensors based on entrapment of glucose oxidase within poly(ester-sulfonic acid) coatings*, *Anal. Chim. Acta*, 245 (1991) 139
- Wang, J., Taha, Z., *Poly(ester-sulfonic acid)-coated mercury film electrodes for anodic stripping voltammetry*, *Electroanal.*, 2 (1990) 383 Formatted
- Yang, H.-Y., Sun, I.-W., *Determination of selenium (IV) by a photooxidized 3,3'-diaminobenzidine/perfluorinated polymer mercury film electrode*, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 3476 Formatted
- Yeager, H. L., Steck, A., *Ion-exchange selectivity and metal ion separations with a perfluorinated cation-exchange polymer*, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 862 Formatted

4. Reagentes, equipamento e procedimento geral

4.1. Reagentes e soluções

Durante a realização deste trabalho utilizaram-se os reagentes apresentados na tabela 4.1. Nessa tabela encontra-se, para cada reagente, o respectivo fornecedor e a sua qualidade.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados na presente tese com os respectivos fornecedores e qualidade dos reagentes.

Reagente	Fornecedor	Qualidade
Acido nítrico	Merck	Analítica
Hexacianoferrato de potássio (III)		
Hiamina (HYA)		
Hidróxido de sódio		
Solução de tampão fosfato (Titrisol [®]); pH 7		
Triton X-100		
Acido úrico	Sigma-Aldrich	
Agar		
Albumina de soro bovino (BSA) (96-99% de albumina)		
Dopamina		
Nafion (NA) (solução a 5% de uma mistura de álcoois pouco alifáticos com água)		
Poli(alilamina) hidrociorada (PAAHC) (peso molecular médio, 15.000)		
Poli(4-estirenosulfonado) de sódio (PSS) (peso molecular, 70.000)		
Poli-L-lisina (PLL) hidrobromada (peso molecular, 72.000-84.000)	Panreac	
Dodecilsulfato de sódio (SDS)		
Metanol	Riedel-de-Häen	
Acetato de amônio		
Acido L-(+)-ascórbico		
Tiocianato de amônio	Merck	
Cloreto de sódio		
Acido clorídrico a 37 %	Fluka	Trace select

Formatted

As soluções “mãe” do tampão de pH de acetato de amónio 1M preparadas em HCl 0,5 M e a solução de tiocianato, 0,01-1 M, foram preparadas mensalmente e usadas sem que fosse necessário fazer qualquer purificação. Em alguns ensaios usou-se o

tampão NH_4Ac / HCl como electrólito de suporte. Na tabela 4.2 mostra-se como foram preparadas estas soluções “mãe”, assim como outras soluções “mãe” e padrão usadas na presente tese.

As soluções de hidróxido de sódio 0,5 M, de ácido nítrico 1 M e do tampão acetato de amónio (NH_4Ac 1M / HCl 0,5 M) foram usadas para fazer ajustes de pH. O ácido clorídrico (*trace select*) concentrado foi usado para fazer ajustes de pH em amostras de água do mar.

Formatted

Tabela 4.2. Soluções de preparação das soluções “mãe” e dos padrões usados na presente tese.

Solução “mãe” / padrão	Solução / modo de preparação
Acetato de amónio (NH_4Ac) 1M (pH 3,4)	HCl 0,5 M
Tiocianato de amónio (NH_4SCN) 0,01-1 M	Água ultrapura
Padrões de Hg, Cu, Pb e Cd	Por diluição adequada a partir das correspondentes soluções padrão 1000 ppm (AA- Spectrosol (BDH))
Hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M	Água ultrapura
Ácido nítrico (HNO_3) 1 M	Água ultrapura
PSS e PLL	Tampão fosfato (pH 7,0, força iónica 0,15 M)
(25-100 mM em unidades monoméricas)	Metanol puro
Nafion	
(11,3 e 25 mM em unidades monoméricas)	
Triton X-100, SDS, agar, HYA, PAAHC e BSA	Água ultrapura
todas a 0,1 % (v/v)	
Hexacianoferrato de potássio (III), dopamina, ácido L-(+)-ascórbico e ácido úrico, todas 1 mM	Tampão fosfato (pH 7,0)

As soluções de hidróxido de sódio e de acetato de amónio, foram purificadas tendo como objectivo a remoção de iões metálicos pesados presentes como impurezas. A purificação foi conseguida por contacto com uma suspensão de MnO_2 (9 mg dm^{-3} em MnO_2) durante, pelo menos, 24 horas (van den Berg and Kramer, 1979), seguida de filtração através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm de diâmetro de poro (Millipore Corporation).

Todas as soluções “mãe” de polímeros (PSS, NA e PLL) e de tensioactivos foram armazenadas a 4 °C. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura 18,2 M Ω cm, obtida dum sistema, MilliQ185-System da Millipore.

Para fazer diluições adequadas usaram-se micropipetas (1-10, 5-50, 50-200 e 200-1000 μ L, Biohit-Proline[®]) equipadas com pontas descartáveis. Sempre que se achava conveniente, as micropipetas, foram calibradas seguindo as instruções apresentadas para cada micropipeta. Para o efeito, usou-se uma microbalança e um equipamento adequado para proceder à calibração. O processo de calibração terminou sempre que as leituras da massa das microgotas se mantiveram constantes.

4.2. Limpeza e material de vidro

O material de vidro e de plástico usado na preparação e armazenamento de soluções, bem como material usado como células electroquímicas e acessórios foi lavado de acordo com os procedimentos usuais, de forma a prevenir contaminação com iões metálicos através de acumulação no vidro. Após uma lavagem com detergente aniónico 2% (Sodecil[®] RM 01, Riedel-de-Häen) e passagem por água destilada, o material de vidro foi colocado numa solução de ácido nítrico 4 M durante 12 horas, e, em seguida, passado por água ultrapura.

Os tubos de quartzo utilizados para irradiação das amostras com radiação UV foram deixados 24 horas em HNO₃ concentrado e seguidamente foram lavados com água ultrapura.

Os frascos usados para a análise de carbono orgânico dissolvido (DOC) nas amostras, para além de terem sido lavados com HNO₃, também foram passados por uma solução cromo-sulfúrica. Finalmente foram lavados com água ultrapura.

Os eléctrodos de referência, de prata/cloreto de prata em KCl saturado (Ag/AgCl, sat, da BAS e de dupla junção líquida da Metrohm), foram guardados numa solução de KCl 3 M preparada em HCl 0,1 M. O KCl tem como finalidade impedir a passagem, por gradiente de concentração, da solução do interior do eléctrodo para a própria solução de repouso, e o HCl, tem como função a limpeza do eléctrodo, removendo alguns metais que possam ter ficado adsorvidos à superfície do mesmo.

4.3. Estudos electroquímicos

Para as medições voltamétricas foram utilizados dois analisadores electroquímicos. A cada um correspondiam eléctrodos e células electroquímicas distintas, fornecidas pelos fabricantes. Todas as soluções foram desarejadas com azoto N_{45} (99,995%), durante 4 minutos, antes das determinações voltamétricas e as medições foram realizadas à temperatura ambiente (18-20 °C). Em todas as experiências foi usado o eléctrodo de referência de Ag/AgCl (saturado em KCl) e todos os potenciais são referenciados a este eléctrodo. Os resíduos de soluções de cátions metálicos foram guardados em recipientes apropriados para posterior tratamento.

4.3.1. Instrumentação

Os analisadores electroquímicos usados nos ensaios voltamétricos foram:

- i) ECOCHEMIE Autolab PGSTAT12 ligado a um posto de mercúrio Metrohm 663VA em modo SMDE (figura 4.1). O agitador rotativo era de politetrafluoroetileno (PTFE, TeflonTM) e girava a uma velocidade de rotação de 3000 r.p.m.

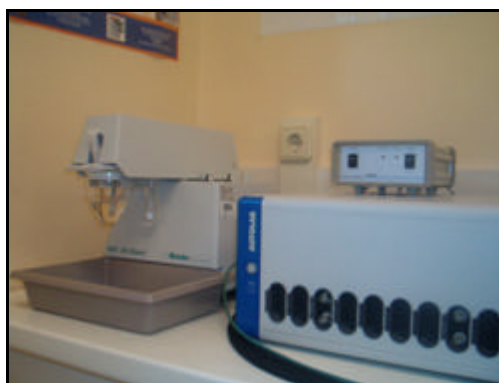


Fig. 4.1. Analisador ECOCHEMIE Autolab PGSTAT12 ligado a um posto de mercúrio Metrohm 663VA em modo SMDE.

ii) BAS 100B/W (Bioanalytical Systems) que estava ligado a um *Cell Stand* BAS-C2 (figura 4.2). A agitação usada foi a correspondente à posição 3 do agitador magnético incorporado no *cell stand*. Foram utilizadas barras magnéticas (1 cm de comprimento) para a agitação.



Fig. 4.2. Analisador BAS 100B/W ligado a um *Cell Stand* BAS-C2.

Ambos os analisadores estavam ligados a computadores pessoais e o *software* usado com o analisador ECOCHEMIE Autolab PGSTAT12 foi o GPES da AUTOLAB versão 4.7 e com o analisador BAS 100B/W foi o BAS/100W versão 4.0.

4.3.2. Eléctrodos

Para as experiências voltamétricas com o HMDE (figura 4.3) usou-se o *stand* da Metrohm 663 (com tamanho de gota $\approx 0,40 \text{ mm}^2$), o eléctrodo auxiliar foi o de carbono vítreo e o eléctrodo de referência o de Ag/AgCl (saturado em KCl). Este eléctrodo incluiu uma dupla junção líquida, em que a solução de enchimento era de KCl 3M.



Fig. 4.3. Imagem de um eléctrodo de gota de mercúrio suspensa (HMDE) da Metrohm colocado no *stand* de mercúrio Metrohm 663VA.

Nas experiências voltamétricas com os eléctrodos de carbono vítreo usaram-se os dois analisadores electroquímicos e, a cada um, correspondia um sistema convencional, de 3 eléctrodos, diferente. Com o ECOCHEMIE Autolab PGSTAT12 usou-se um GCE rotativo da Metrohm (figura 4.4A) de diâmetro 2 mm, uma barra de carbono vítreo como eléctrodo auxiliar e o eléctrodo de referência o de Ag/AgCl (saturado em KCl). Com o BAS 100/W usaram-se dois eléctrodos de carbono vítreo da BAS (figura 4.4B) de diâmetro 3 mm, um fio de platina como eléctrodo auxiliar e o eléctrodo de referência o de Ag/AgCl (saturado em KCl).

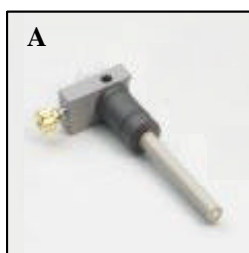


Fig. 4.4. Representação esquemática de dois eléctrodos de carbono vítreo: Metrohm (A) e BAS (B).

4.3.3. Células electroquímicas

Nos ensaios voltamétricos as células de trabalho usadas foram as fornecidas pelos equipamentos e também se usaram células fabricadas por pessoas especializadas do departamento de química da Universidade de Aveiro. As células utilizadas no *stand* da Metrohm 663 (figura 4.5A) eram constituídas por uma fibra de vidro reforçada com polibutilenotereftalato (PBTP, CastrimTM) de 20 mL de capacidade recomendada. As células utilizadas com o BAS 100/W (figura 4.5B) eram em borossilicato de sódio de 10 mL de capacidade recomendada.

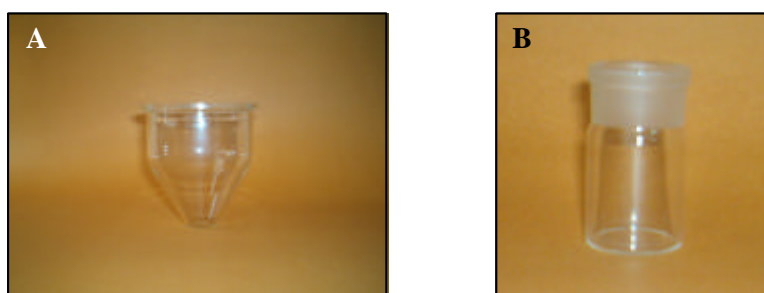


Fig. 4.5. Imagem de duas células voltamétricas: Metrohm (A) e BAS (B).

4.4. Procedimento geral

4.4.1. Preparação dos eléctrodos

4.4.1.1. Procedimentos de pré-tratamento do carbono vítreo

No início de cada dia de trabalho, o eléctrodo de carbono vítreo era polido manualmente, durante alguns minutos, com suspensão aquosa de alumina 0,3 μm da Metrohm sobre pano de polimento tipo “camursa” (micropolish da Bueller), fazendo movimentos em forma de “oito” a fim de se obter uma superfície lisa com aspecto vítreo ou espelhado. Após polimento o eléctrodo era limpo durante 60 s em banho de

ultrasons. Quando ficava muito tempo sem ser usado o GCE era polido com pastas de diamante de granulometria decrescente de 6, 3 e 1 μm e, por fim, com alumina 0,3 μm . Entre cada polimento, o eléctrodo era passado com água ultrapura. Após utilização o GCE era guardado seco num exsicador (atmosfera limpa e sem humidade).

Nas experiências em que se adicionou tiocianato para a formação de filmes de mercúrio, após o polimento do GCE com alumina, aplicou-se um pré-tratamento electroquímico com varrimentos voltamétricos multicíclicos (50%) entre -0,8 V e +0,8 V a uma velocidade de 0,1 V s^{-1} , em solução tampão de $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HCl}$ (Fischer and van den Berg, 1999). O polimento e o pré-tratamento electroquímico eram repetidos diariamente.

Formatted

4.4.1.2. Preparação de eléctrodos de filme de mercúrio sobre carbono vítreo

A. Filmes *in-situ*

Formatted

Nas experiências electroquímicas em que se usou os eléctrodos de filme de mercúrio produzidos *in-situ* adicionaram-se à célula electroquímica 20 mL de água ultrapura ou de solução NaCl 0,5 M tamponizada com $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HCl}$ 0,01 M (pH 3,4) e volumes apropriados de solução de tiocianato de amónio e de mercúrio(II) de forma a originar na célula concentrações finais de 0,05-5,0 mM, respectivamente para o tiocianato e de 0,03, 0,06 ou 0,12 mM para o mercúrio(II). Contudo, nas experiências em que se usou a concentração de mercúrio mais elevada teve que se duplicar a concentração de tiocianato de forma a manter um excesso de 100 vezes de tiocianato em solução.

O filme de mercúrio foi produzido electroliticamente por aplicação de -1,3 V durante 60 s. A quantidade de mercúrio depositada foi controlada por determinação da carga de mercúrio (Q_{Hg}) depositada na superfície do carbono vítreo, por aplicação da voltametria de varrimento linear. Para garantir o branco da análise, antes da adição do padrão de Pb(II) nos estudos de optimização, fazia-se um varrimento.

A figura 4.6 apresenta um filme de mercúrio depositado no eléctrodo de carbono vítreo (GCE) na presença de tiocianato.

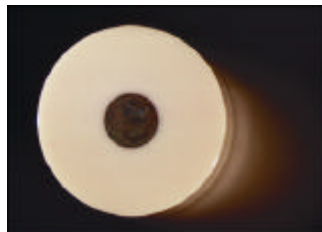


Fig. 4.6. Filme de mercúrio depositado no eléctrodo de carbono vítreo.

Após cada varrimento, efectuou-se um passo de remoção electroquímica para garantir que todo o mercúrio depositado previamente era removido. Para isso, aplicou-se um potencial de remoção, $E_{\text{rem}} = + 0,6 \text{ V}$, durante 15 ou 30 s dependendo das experiências serem realizadas com ou sem a adição de tiocianato, respectivamente.

Nas experiências realizadas a valores de pH diferentes de 3,4 o ajuste de pH foi feito pela adição de volumes apropriados de soluções de HNO_3 1 M ou de NaOH 0,5 M.

B. Filmes *ex-situ*

Formatted

Para os testes de optimização dos filmes *ex-situ* e para a determinação de quantidades totais de metais pesados dissolvidos em água do mar produziu-se um TMFE *ex-situ* na presença de tiocianato a $-1,3 \text{ V}$ durante 60 s usando uma solução contendo tiocianato 5,0 mM e mercúrio(II) 0,03 mM, ajustada a um pH de 3,4. Antes de colocar o TMFE na solução teste fez-se um varrimento apenas em NaCl 0,5 M de forma a verificar se o filme de mercúrio não continha metais. Estes eléctrodos eram normalmente utilizáveis durante vários varrimentos (mais de 50) desde que o potencial final de cada varrimento não fosse superior a 0 V. Deve notar-se que durante a troca de soluções se deve ter alguns cuidados no manuseamento e na lavagem do eléctrodo de

forma a não danificar o TMFE. No final das experiências removeu-se o mercúrio por oxidação numa solução de tiocianato de amónio 15 mM.

4.4.1.3. Preparação de filmes poliméricos sobre carbono vítreo

A. Deposição por evaporação do solvente

Os revestimentos poliméricos do GCE foram obtidos utilizando o método de evaporação de gota de solvente (Haas *et. al.*, 1985, Hoyer *et. al.*, 1987, Durst *et. al.*, 1997), em que se colocaram 3-10 μ L de soluções de NA, PSS e/ou PLL, de concentração 10 a 100 mM em unidades monoméricas, na superfície do eléctrodo (correspondente a uma quantidade de polímero variável de 11 a 92 nmol mm⁻² em unidades monoméricas). Nos revestimentos mistos de PLL/PSS, colocou-se, na superfície do eléctrodo, em primeiro lugar uma gota de PLL e em segundo lugar uma gota de PSS por cima da de PLL. Seguidamente, deixou-se evaporar o solvente, colocando a superfície do eléctrodo em posição horizontal numa corrente de ar quente a ela perpendicular (T ~ 60 °C) durante aproximadamente 10 minutos. O eléctrodo estava pronto a ser usado, não havendo necessidade de impregnação em electrólito.

Quando necessário, a camada de revestimento polimérico era removida da superfície do GCE com um pano molhado e era novamente recolocado como descrito anteriormente.

B. Deposição *ex-situ* de filme de mercúrio através dos revestimentos poliméricos

Os filmes finos de mercúrio foram todos preparados *ex-situ* numa solução contendo nitrato de mercúrio(II) 0,12 mM em ácido nítrico 0,01 M (pH ~ 1,9) por electrodeposição através do revestimento polimérico a -1,3 V, durante 20 (PSS, NA, PLL/PSS) ou 40 s (NA), enquanto a solução era agitada com uma barra magnética (BAS-C2, posição 3). Para estudos comparativos, o eléctrodo de filme de mercúrio convencional foi obtido de uma forma idêntica, exceptuando o passo de revestimento

polimérico. No final das experiências removeu-se o mercúrio com uma solução de NaCl 0,5 M (electrólito usado para fazer as leituras de sinal) pois, deste modo, não se contamina o meio ambiente com mercúrio.

4.4.2. Preparação das amostras

As amostras de água do mar usadas nas experiências de determinação da quantidade total em metais vestigiais dissolvidos (secção 3.4.4.1), foram recolhidas no estofo da maré, na Barra, Ria de Aveiro, em 2002 (ver tabela 4.3 parâmetros físico químicos) e, imediatamente após recolha, foram filtradas através de uma membrana (Millipore) de 0,45 μ m, acidificadas a um pH de 2,0 com HCl (trace select) e, seguidamente, armazenadas a 4 °C durante uma semana, em frascos de polietileno lavados com ácido. Antes das medições por ASV as amostras foram deixadas repousar até à temperatura ambiente. Como estas amostras apresentavam uma quantidade muito baixa de carbono orgânico dissolvido (DOC < 1 ppm) não foi necessário irradiar as amostras com radiação UV para medir as quantidades totais de iões metálicos dissolvidos, pois para estes níveis não há a possibilidade de imobilização dos metais vestigiais por ligações a substâncias orgânicas macromoleculares e, desta forma, os voltamogramas e os resultados analíticos obtidos não sofrem quaisquer perturbações (Mart *et. al*, 1980).

Tabela 4.3. Parâmetros físico-químicos das amostras analisadas na presente tese, provenientes da Ria de Aveiro.

Amostra	Salinidade (‰)	pH	DOC (ppm)
Barra (B1)	35,2	7,9	< 1
Largo do Laranjo (LL)	25,0	7,8	1
Largo da Coroa (LC)	23,5	7,9	1
Barra (B2)	35,0	7,8	1
Cais do Chegado (CC)	17,3	7,5	4
Esteiro de S. Pedro (ESP)	7,3	7,2	10

Formatted

Formatted

Formatted

Nas experiências com eléctrodos modificados quimicamente (secção 4.4.4.2) usaram-se dois procedimentos de preparação das amostras de água do mar e estuarinas dependendo se se pretendia determinar quantidades totais ou as denominadas quantidades lábeis ASV dos metais vestigiais.

A determinação das quantidades totais de metais vestigiais foi realizada em amostras provenientes do Largo do Laranjo e do Largo da Coroa (ver tabela 4.3) na Ria de Aveiro em 2002. Após recolha, as amostras foram filtradas através de uma membrana (Millipore) de 0,45 μm , acidificadas a um pH de 2,0 com HCl (trace select), digeridas com luz UV durante 4 horas para decompor a matéria orgânica e, seguidamente, foram armazenadas a 4 °C em frascos de polietileno lavados com ácido durante uma semana. Finalmente, as amostras foram analisadas após se encontrarem à temperatura ambiente.

A determinação das quantidades lábil ASV de metais vestigiais foi realizada em amostras provenientes da Barra, do Cais do Chegado e do Esteiro de S. Pedro (ver tabela 4.3) na Ria de Aveiro em 2003. Após recolha, as amostras foram apenas filtradas através de uma membrana (Millipore) de 0,45 μm e imediatamente analisadas electroquimicamente.

4.4.3. Voltametria de varrimento linear e voltametria cíclica

Para a determinação da carga voltamétrica de mercúrio foi aplicada a voltametria de varrimento linear (LSV), a 0,25 Vs^{-1} , de acordo com o método descrito por Wu (Wu, 1996). A quantidade de mercúrio depositada no GCE foi estimada pela carga, Q_{Hg} , calculada por integração do pico de mercúrio de varrimento voltamétrico linear feito pelo *software*, sendo a linha de base estabelecida automaticamente ou manualmente, correspondente à redissolução do mercúrio previamente depositado na superfície do GCE (Wu, 1996).

A voltametria cíclica (CV) foi usada em estudos da electroquímica de substâncias electroactivas no GCE e no GCE modificado com polímeros. As substâncias $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico são electroactivas ao pH de 7,0 numa janela de potencial de 0 V a +1 V. Por isso, fez-se um voltamograma cíclico, sem

acumulação, entre 0 V e +0,5 V para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e entre 0 V e +1,0 V para as restantes substâncias. A velocidade de varrimento usada foi de 20 mV s^{-1} . A concentração das espécies foi de 1 mM. Nas experiências em que se usou o eléctrodo de carbono vítreo modificado com polímeros, cada espécie exigia um novo filme polimérico para que, deste modo, não houvesse contaminações dumas experiências para as outras.

A CV foi também usada para inspeccionar o estado de activação electroquímica dos eléctrodos de carbono vítreo. Para isso, fizeram-se varrimentos com o ferricianeto e também se faziam brancos.

4.4.4. Voltametria de redissolução anódica

4.4.4.1. Eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos na presença de tiocianato

As experiências electroquímicas com os eléctrodos de filme de mercúrio produzidos *in-situ* ou *ex-situ* foram realizadas no ECOCHEMIE Autolab PGSTAT12.

As condições experimentais utilizadas nas experiências de optimização com os filmes *in-situ* e *ex-situ* e nas aplicações analíticas englobando a determinação de metais vestigiais em amostras de água do mar (*ex-situ*) e em água certificada NASS-5 (*in-situ*) encontram-se na tabela 4.4.

Para as determinações analíticas usaram-se os métodos de curva de calibração e de adição de padrão. Os valores de corrente de pico apresentados foram valores médios de 5 medições consecutivas. É, também, importante referir que, em todas as determinações, o eléctrodo de carbono vítreo rodava a 1500 *r.p.m* e o tempo de

Formatted

4.4.4.2. Eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados

As experiências ASV para a avaliação do desempenho do PSS-TMFE, NA-TMFE e PLL/PSS-TMFE foram executadas no BAS 100/W em soluções contendo 10 mL de NaCl 0,5 M e $6,00 \times 10^{-8}$ M de chumbo(II), que funcionou como metal de referência. O procedimento de deposição do mercúrio ao longo da camada polimérica encontra-se descrito na secção 4.4.1.

A tabela 4.5 mostra as condições experimentais utilizadas nas experiências de optimização e nas várias aplicações analíticas com eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados.

Todas as correntes de pico representadas são valores médios de 6 medições consecutivas e em todas as experiências o tempo de equilibração aplicado foi de 5 s, à excepção das experiências da capacidade de acumulação dos polímeros PSS e NA em que se aplicou como tempo de equilibração 2 s.

De vez em quando fazia-se, entre cada varrimento ASV-SW, um passo de limpeza de forma a garantir de que não haviam vestígios de chumbo dum varrimento para o outro. A limpeza era realizada durante 15 s a -0,4 V.

4.4.5. Cronoamperometria

A determinação da área superficial electroquimicamente activa dos eléctrodo de carbono vítreo usados foi realizada usando a cronoamperometria. O procedimento experimental usado foi (Carapuça, 1993):

- a) Polimento e limpeza do eléctrodo¹¹
- b) Obtenção do cronoamperograma no electrólito suporte (KCl 1M).
- c) Transferência do eléctrodo para a célula da solução-teste ($K_3[Fe(CN)_6]$ 1,00 mM em KCl 1M), tendo o cuidado de sacudir a gota de solução que fica suspensa no eléctrodo.

¹¹ É de salientar que nas experiências com adição de tiocianato, após o polimento se fez o tratamento electroquímico de multiciclos em tampão acetato.

- d) Obtenção do cronoamperograma na solução-teste.
- e) Agitação durante 30 s (1500 r.p.m.).
- f) Repouso durante 2 minutos.
- g) Repetição dos passos d), e) e f) de modo a obter quatro réplicas dos cronoamperogramas.

Os parâmetros aplicados foram: $t_{eq} = 120$ s, $E_1 = 0,5$ V, $E_2 = 0,0$ V com duração do impulso de 1 s.

O tratamento dos resultados foi feito directamente pelo *software* BAS/100W versão 4.0 em que para cada cronoamperograma do ferricianeto se procedeu à subtração do cronoamperograma relativo ao electrólito de suporte. Assim, representando graficamente I vs. $t^{-1/2}$ (cf. equação de Cottrel secção 1.3.3) obtém-se o declive (m) da recta, em que $m = nFAD^{1/2} c^{-1/2}$. Sabendo o valor das variáveis ou constantes mencionadas anteriormente, determina-se a área superficial (A).

$$\begin{aligned}
 n &= 1 \\
 F &= 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \\
 D &= 0.763 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ (Adams, 1969)} \\
 c &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

A tabela 4.6 mostra os valores das áreas superficiais electroquimicamente activas dos eléctrodos de carbono vítreo usados no presente trabalho e as respectivas áreas geométricas. Estes valores de área são médias e valores de desvio padrão referentes a 4 polimentos diferentes, cada um com 4 réplicas de determinação.

Tabela 4.6. Valores das áreas superficiais dos eléctrodos de carbono vítreo usados no presente trabalho

Marca	Eléctrodo	Área superficial ^a electroquímica (mm ²)	Área geométrica (mm ²)
BAS	GCE_1	6,42 ± 0,05	6,44 ± 0,01
	GCE_2	7,33 ± 0,04	7,31 ± 0,01
Metrohm	GCE_3	3,06 ± 0,09	2,76 ± 0,01

^a como no *software* do BAS o tempo está em ms o declive englobará o termo $10^{3/2}$.

De acordo com os resultados obtidos na tabela 4.6, verifica-se para os eléctrodos da BAS que os valores de área superficial electroquimicamente activa aproximam-se bastante dos valores calculados para as suas respectivas áreas geométricas. Este facto indica que o polimento com alumina produz nos eléctrodos de carbono vítreo superfícies bastante lisas, regulares e reprodutíveis.

4.5. Determinações de DOC, pH e salinidade

As medições de carbono orgânico dissolvido (DOC) nas amostras foram feitas com um analisador de DOC da Alliance¹².

As medições de pH foram realizadas com um eléctrodo combinado de vidro Orion (9104SC) ligado a um medidor de pH (Cole Parmer, Model 05669-20) com um controlo automático da temperatura. A calibração foi efectuada utilizando soluções tampão da Titrisol de pH 4,0 e 7,0, preparadas em água ultrapura.

O valor de salinidade das amostras foi lido com um medidor de salinidade da marca WTW.

4.6. Estudos microscópicos

As observações microscópicas foram realizadas com um sistema de lentes ópticas Nikon SMZ800 acoplado a Nikon H-II Power 1, ligado a uma câmara fotográfica (Nikon FDX-35). Para os estudos microscópicos, os revestimentos de mercúrio foram obtidos em meio de tiocianato ($[\text{SCN}^-]$ 5,0 mM e $[\text{Hg}^{2+}]$ 0,03 mM) a -1,3 V durante 60 s. Seguidamente, a célula foi colocada no modo *off* e o eléctrodo foi removido e limpo cuidadosamente com água. Por último, a superfície do eléctrodo foi mantida em água ultrapura até se fazer as observações microscópicas, de modo a se preservar a integridade estrutural do filme de mercúrio. As fotografias foram tiradas nas ampliações de 30 \times e 63 \times .

¹² Modelo adaptado a funcionar com base no sistema de fluxo segmentado da Alliance.

Também se fizeram estudos microscópicos com um microscópio óptico (Jenaphot 2000, Zeiss Germany) ligado a uma câmara de vídeo a cores (JVC, FK-1085E). Estes estudos foram realizados do mesmo modo como descrito anteriormente, usando ampliações superiores (500?).

A microscopia de varrimento electrónico (SEM) foi efectuada com um sistema S-4100 HITACHI. As fotografias SEM foram tiradas directamente ao GCE revestido com um filme polimérico. A colocação do filme foi realizada da mesma forma como descrito na secção 4.4.2.

4.7. Referências

Adams, R. N., *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, inc., 1969, Pág. 219

Carapuça, H. M. C. S., *Aplicação da voltametria de onda quadrada ao estudo da reacção de oxidação do ácido úrico no eléctrodo de carbono vítreo*, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Provas, 1993

Durst, R. A., Baumner, A. J., Murray, R. W., Buck, R. P., Andrieux, C. P., *Chemically modified electrodes: recommended terminology and definitions (IUPAC Recommendations 1997)*, *Pure & Appl. Chem.*, 69 (1997) 1317

Formatted

Fischer, E., van den Berg, C. M. G., *Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate*, *Anal. Chim. Acta*, 385 (1999) 273

Haas, O., Zumbrunnen, H. R., Vos, J. G., *Electrochemical and photochemical behaviour of poly(vinylpyridine) bound ruthenium complexes attached to electrode surfaces-IV*, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1551

Hoyer, B., Florence, T. M., Batley, G. E., *Application of polymer-coated glassy carbon electrodes in anodic stripping voltammetry*, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 1608

Mart, L., Nurnberg, H. W., Valenta, P., *Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 300 (1980) 350

van den Berg, C. M. G., Kramer, J. R., *Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide*, *Anal. Chim. Acta*, 106 (1979) 113

Formatted

Wu, H. P., *Dynamics and performance of fast linear scan anodic stripping voltammetry of Cd, Pb, and Cu using in situ generated ultrathin mercury films*, Anal. Chem., 68 (1996) 1639

5. Eléctrodos de filme fino de mercúrio depositado na presença do ião tiocianato

5.1. Produção *in-situ* de filmes de mercúrio

Tal como se focou em capítulo anterior, a utilização do eléctrodo de filme fino de mercúrio (TMFE) produzido *in-situ* trará, em princípio, mais vantagens analíticas relativamente ao filme produzido *ex-situ*, nomeadamente quanto à sensibilidade e à ausência de efeitos de memória. No entanto, o seu uso torna-se bastante complicado devido à eventual irreprodutibilidade da morfologia do filme de mercúrio, de varrimento para varrimento, à incompleta remoção do filme no final de cada análise ou à formação de compostos insolúveis de mercúrio(I) que prejudicam o desempenho do eléctrodo produzido *in-situ* e alteram as correntes de fundo (Florence, 1980, Wang and Greene, 1982, Wojciechowski and Balcerzak, 1990, Frenzel, 1993, Tercier *et. al*, 1995, Sahlin *et. al*, 1997, Nolan and Kounaves, 1999). Assim sendo, o desempenho deste tipo de eléctrodo é geralmente inferior ao esperado e, o uso regular destes eléctrodos torna-se bastante aborrecido devido aos frequentes procedimentos de polimento/remoção de filme a que normalmente são sujeitos (*cf.* secção 2.3).

O trabalho desenvolvido na presente tese e apresentado neste capítulo pretendeu contribuir para o entendimento dos efeitos de algumas importantes variáveis experimentais, como o pH, a constituição química da solução de electrólise e o potencial de deposição do mercúrio, nas características morfológicas, no desempenho analítico e na facilidade de utilização dos TMFE. O efeito da condição electroquímica do substrato de carbono vítreo também foi avaliada. Note-se que uma pesquisa bibliográfica feita desde os anos 70 permitiu encontrar um enorme conjunto de metodologias de produção de filmes *in-situ* nas quais as variáveis experimentais são quase sempre diferentes, sem que haja, aparentemente, explicações para a escolha dessas determinadas condições experimentais. Assim, pretendeu-se analisar de uma forma sistemática, os efeitos das variáveis mais comuns na produção de filmes finos de mercúrio sobre carbono vítreo e mostrar como é possível utilizar TMFE produzidos *in-situ* sem que a tarefa se torne aborrecida e, ao mesmo tempo, com bons resultados analíticos.

O presente capítulo é organizado em várias secções. Nessas secções mostram-se os procedimentos adequados para a remoção e para a deposição electroquímica do filme fino de mercúrio e para o polimento e activação do carbono vítreo. É também feita uma sistematização dos efeitos de alguns parâmetros experimentais, tais como o pH, a presença de ião tiocianato, e o potencial de deposição, na reprodutibilidade, na quantidade de mercúrio depositada, na estabilidade mecânica e na sensibilidade dos eléctrodos de filme de mercúrio. Mostram-se ainda fotografias ópticas dos filmes de mercúrio obtidos com e sem adição de tiocianato e em condições de pH diferentes, como comprovativo de algumas considerações apresentadas ao longo do trabalho e para ilustrar a forma como as gotas de mercúrio são depositadas na superfície do carbono vítreo de modo a formar um filme fino. Na presente tese, optou-se por produzir filmes na presença do ião tiocianato, pois a utilização deste complexante para o ião Hg(II) levou, aparentemente a resultados mais reprodutíveis (Diederich *et. al*, 1994, Fischer and van den Berg, 1999). Por outro lado, o tiocianato tem sido usado eficazmente na remoção de filmes de mercúrio sobre vários substratos (Perone and Kretlow, 1973, Stulikova and Vidra, 1973, Wojciechowski and Balcerzak, 1991, Tercier *et. al*, 1995).

5.1.1. Procedimentos de remoção electroquímica do filme fino de mercúrio

Um problema associado à aplicação dos eléctrodos de filme fino de mercúrio, principalmente na variante *in-situ*, é a sua incompleta remoção, de varrimento para varrimento, levando a resultados erróneos e requerendo procedimentos de limpeza mecânica bastante demorados.

De forma a estabelecer um procedimento adequado de remoção do filme, para os eléctrodos de filme de mercúrio produzidos *in-situ* na presença de tiocianato, foram realizadas experiências de determinação das cargas voltamétricas por LSV, correspondentes à quantidade de mercúrio depositada no GCE, Q_{Hg} , e do pico ASV de onda quadrada de chumbo, $I_{p(\text{Pb})}$, usando como potencial e tempo de deposição do mercúrio e/ou chumbo(II) de -1,5 V e 60 s, respectivamente (baseado nas condições propostas por Fischer e seu colaborador (Fischer and van den Berg, 1999)). Outras condições experimentais encontram-se descritas na secção 4.4.1. Após cada varrimento

Deleted: ¶

voltamétrico para a determinação de Q_{Hg} ou de $I_{p(\text{Pb})}$, aplicou-se um potencial de remoção, E_{rem} , durante um determinado tempo. O E_{rem} e o período de remoção variaram entre +0,8 V e +0,6 V e de 10 s até 60 s, respectivamente. Para além disso, de forma a confirmar a ausência de mercúrio residual depositado realizou-se, de vez em quando, um varrimento linear de 20 mV s^{-1} , entre 0,0 V e +0,5 V.

A figura 5.1 mostra voltamogramas LSV representativos do mercúrio ao ser removido da superfície do carbono vítreo (GC) por oxidação após a sua deposição com e sem adição de tiocianato à solução de electrólise.

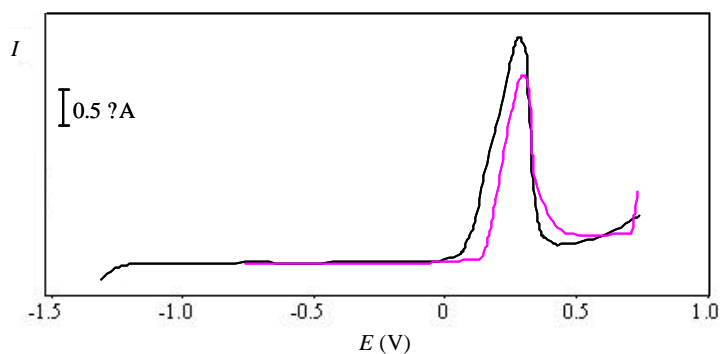


Fig. 5.1. Voltamogramas LSV do mercúrio após sua deposição com (preto) e sem adição de tiocianato (rosa). Velocidade de varrimento: 250 mV s^{-1} . Solução de mercúrio 0,03 mM em meio ácido de tiocianato de amónio (5 mM).

Uma primeira consideração no que respeita aos resultados obtidos é o acréscimo de Q_{Hg} depositado quando a solução electrolítica contém SCN^- .

Os resultados de Q_{Hg} e respectivos valores de RSD para 5 varrimentos sucessivos (correspondentes a 5 ciclos de deposição/remoção) encontram-se na tabela 5.1. Verifica-se que os valores de RSD obtidos em meio de tiocianato são pelo menos metade dos obtidos na ausência de SCN^- . Assim, na presença de SCN^- a deposição/remoção de mercúrio aparenta ser mais eficaz levando não só, a uma melhoria da quantidade de mercúrio como, também da reprodutibilidade. Considerando os melhores resultados em termos de Q_{Hg} e de RSD e com o intuito de utilizar o menor tempo possível no passo de remoção, escolheu-se o E_{rem} óptimo e o período de remoção

mínimo como +0,6 V e 15 s, respectivamente, quando os filmes são produzidos na presença de ião tiocianato.

Tabela 5.1. Valores médios de Q_{Hg} (?C) e respectivos RSD (%) entre parêntesis em 5 medições consecutivas sem (S) e com (C) adição de tiocianato, utilizando vários potenciais e tempos de remoção, E_{rem} (V) e t_{rem} (s), respectivamente.

Formatted

E_{rem} (V)	t_{rem} (s)									
	10		15		20		30		60	
	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C
+0,8	46,02 (4,1)	65,23 (2,1)	45,49 (3,4)	65,09 (1,4)	45,40 (3,3)	64,99 (1,4)	45,33 (3,0)	65,00 (1,3)	45,37 (2,9)	64,94 (1,0)
+0,7	45,93 (4,0)	65,11 (2,0)	45,37 (3,5)	65,01 (1,3)	45,30 (3,4)	64,92 (1,4)	45,29 (3,0)	64,97 (1,3)	45,32 (2,9)	64,93 (1,3)
+0,6	45,71 (3,9)	65,10 (1,6)	45,50 (3,4)	64,85 (0,6)	45,22 (3,0)	64,84 (0,6)	45,13 (2,4)	64,83 (0,6)	45,14 (2,4)	64,84 (0,6)

No que respeita à análise do período de remoção, para os eléctrodos de filme de mercúrio produzidos *in-situ* na ausência de tiocianato, o período de remoção teve que ser estendido a pelo menos 30 s, mantendo o potencial de remoção em +0,6 V tendo como base os valores de RSD, mas não foi necessário realizar mais nenhum procedimento mecânico de polimento, por não haver evidência de mercúrio residual na superfície do eléctrodo. Na realidade, nessas condições os valores de Q_{Hg} não sofreram grandes alterações, como se pode comprovar a partir dos valores de RSD obtidos, de cerca de 2,4 %.

A figura 5.2 mostra um voltamograma representativo (em qualquer das condições óptimas) com SCN demonstrando a eliminação completa de mercúrio da superfície do GCE após o procedimento de remoção electroquímica.

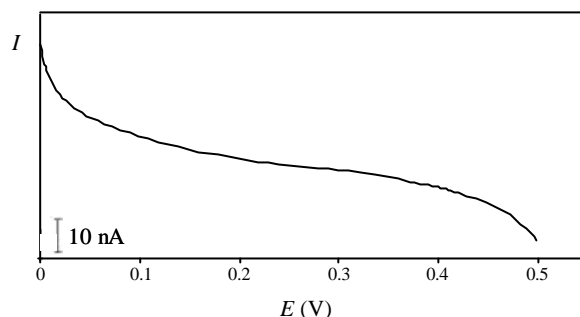


Fig. 5.2. Voltamograma LSV, com velocidade de varrimento, 20 mV s^{-1} , do eléctrodo de carbono vítreo após a remoção do mercúrio do filme pré-depositado. Solução de mercúrio 0,03 mM em meio ácido de tiocianato de amónio (5 mM).

Do mesmo modo que para a carga de mercúrio depositado, obtiveram-se também os valores de $I_{p(\text{Pb})}$ em filmes sucessivos preparados *in-situ* na presença e na ausência de tiocianato, de forma também a avaliar o efeito dos parâmetros E_{rem} (V) e t_{rem} (s) (tabela 5.2).

Formatted

Deleted: ¶

Tabela 5.2. Valores médios de $I_{p(\text{Pb})}$ (nA) e de RSD (%) entre parêntesis, em 5 medições consecutivas sem (S) e com (C) adição de tiocianato, utilizando vários potenciais e tempos de remoção, E_{rem} (V) e t_{rem} (s), respectivamente. $[\text{Pb(II)}] = 30,0 \text{ nM}$.

E_{rem} (V)	t_{rem} (s)									
	10		15		20		30		60	
	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C
+0,8	14,03 (7,8)	16,02 (4,0)	14,33 (7,3)	16,34 (3,0)	15,10 (7,8)	16,93 (1,4)	13,76 (6,4)	17,12 (1,5)	13,10 (7,4)	17,01 (1,8)
+0,7	14,20 (7,8)	16,83 (4,0)	15,04 (7,5)	17,03 (2,2)	15,32 (7,4)	17,85 (1,1)	14,10 (6,2)	17,34 (1,4)	13,20 (7,1)	17,22 (1,4)
+0,6	16,63 (7,0)	18,33 (1,3)	15,78 (6,5)	18,18 (0,6)	15,75 (6,2)	18,20 (0,6)	15,63 (5,2)	18,19 (0,6)	15,64 (5,2)	18,18 (0,6)

No que respeita aos resultados obtidos nota-se um acréscimo de $I_{p(\text{Pb})}$ quando a solução electrolítica contém SCN^- , tal como aconteceu para a Q_{Hg} depositado na superfície do carbono vítreo.

Os melhores resultados, em filmes preparados na presença de tiocianato, também foram obtidos com E_{rem} de +0,6 V e o período de remoção de um mínimo de 15 s tendo a escolha como base, não só os valores de RSD como, também os de $I_{p(Pb)}$. Na ausência de tiocianato, o período de remoção teve que ser, mais uma vez, estendido a pelo menos 30 s para que deste modo os resultados sejam mais reprodutíveis. Embora os resultados, sem SCN, aparentem uma boa reprodutibilidade tanto nas experiências de medição de Q_{Hg} como de $I_{p(Pb)}$, verificou-se que os valores individuais de sinal tinham uma tendência crescente. Estes resultados mostram alguns dos problemas que existem quando a remoção electroquímica do filme de mercúrio não é eficaz.

Verificou-se que, para valores de E_{rem} superiores a + 0,65 V, a reacção de evolução do oxigénio decorre com velocidade significativa no eléctrodo de carbono vítreo, daí resultando a formação de bolhas gasosas que permanecem na superfície do eléctrodo, mesmo usando velocidades de rotação do eléctrodo elevadas (Diederich *et al*, 1994, Fischer and van den Berg, 1999, Nolan and Kounaves, 1999). A presença destas pequenas bolhas de oxigénio parecem levar a uma incorrecta formação do filme de mercúrio subsequente. Daí que os resultados com um $E_{rem} > 0,65$ V sejam menos sensíveis e menos reprodutíveis, tanto na presença como na ausência de SCN.

Assim, após o estudo apresentado anteriormente, fizeram-se 10 medições sucessivas de Q_{Hg} e de $I_{p(Pb)}$, para filmes produzidos na presença do ião tiocianato, usando o procedimento de remoção electroquímica do filme fino de mercúrio optimizado. A utilização deste procedimento entre varrimentos (*i.e.* entre novos filmes) conduziu a resultados com muito boa qualidade (RSD de 0,7 % para as medições de Q_{Hg} e 0,6 % para as medições de $I_{p(Pb)}$). Os valores médios de Q_{Hg} e de $I_{p(Pb)}$ obtidos foram 64,9 μ C e 18,2 μ A, respectivamente.

A figura 5.3 mostra um pico ASV de onda quadrada para o chumbo utilizando as condições de remoção optimizadas.

Formatted

Formatted

Formatted

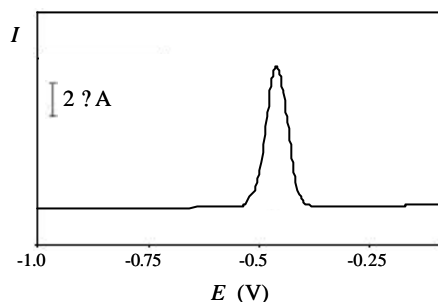


Fig. 5.3. Voltamograma ASV de onda quadrada para o chumbo num TMFE produzido *in-situ* em meio ácido de tiocianato de amónio (5 mM). Concentração de Pb(II), 30,0 nM. Condições utilizadas: $E_{ac} = -1,3$ V durante 60 s. Parâmetros SW: $f = 25$ Hz, $a = 25$ mV, $\Delta E = 5$ mV.

Formatted

Estamos, agora, em condições de calcular a espessura dos filmes de mercúrio em meio de tiocianato, pois já sabemos qual é o valor médio de Q_{Hg} obtido nas condições óptimas.

No que diz respeito ao tipo de filme de mercúrio produzido usando as condições experimentais deste trabalho, e embora não seja determinante para a sua utilização usar uma classificação em termos de espessura, na realidade é comum classificar os filmes de mercúrio como filmes finos ou espessos (*cf.* secção 2.1). De facto, é usual a utilização de filmes finos quando se trabalha segundo a metodologia *in-situ* (uma vez que o tempo de deposição de mercúrio coincide com o tempo de acumulação dos metais analito), e filmes espessos quando a metodologia usada é *ex-situ* (pois a deposição do mercúrio é feita numa solução que não a do analito, possibilitando desse modo a utilização de tempos de deposição elevados). Contudo, tal classificação é normalmente justificada apenas pelos tempos de deposição que se usam, quando deveria ser usado o parâmetro carga para esse efeito. Obviamente que dois filmes poderão ter espessuras diferentes para tempos de deposição e concentração de mercúrio iguais bastando que variem as condições de transporte de massa!

Formatted

Para os filmes de mercúrio preparados no presente trabalho na presença de ião tiocianato ($Q_{Hg} = 64,9$ nC) a densidade de mercúrio média depositada foi $23,2$ nC mm⁻², o que é equivalente a filmes de espessura de cerca de 2 nm¹³. Este valor

¹³ usando a Lei de Faraday e assumindo o raio atómico de mercúrio elementar como $1,44$ Å (Stulikova, 1973).

corresponde a um filme fino (Florence, 1970, Wu, 1994, Wu, 1996) e é cerca de 4,5 vezes menor que o valor estimado para os filmes produzidos por Wu (Wu, 1994) que usou filmes de densidade de mercúrio de $115 \text{ } \mu\text{C mm}^{-2}$. Torna-se difícil fazer comparações com outros estudos usando os eléctrodos de filme de mercúrio, particularmente para filmes produzidos em solução de tiocianato, por falta de informações acerca da quantidade de mercúrio depositada.

5.1.1.1. Conclusões

Em medições consecutivas com eléctrodos de filme fino (cerca de 2 nm de espessura) de mercúrio produzidos *in-situ* não é necessário limpar a superfície do GC com um pano para remover completamente o mercúrio, nem é necessário usar um procedimento electroquímico em condições de oxidação drásticas, nem mesmo proceder a um polimento do GCE, pois basta utilizar, antes de cada varrimento electroquímico (ou seja antes da formação de um novo filme), um procedimento de remoção adequado em que o potencial de remoção é de +0,6 V e o período de remoção de 15 e 30 s nas experiências com e sem adição de tiocianato, respectivamente.

5.1.2. Procedimentos de polimento e activação do carbono vítreo

Tendo em consideração que a aderência entre o mercúrio e o carbono vítreo não é muito eficaz (*cf.* capítulo 1), a qualidade de manufactura do carbono vítreo e o estado da sua superfície são factores que condicionam de forma bastante relevante as características dum filme fino de mercúrio (Engstrom and Strasser, 1984, Kamau, 1988, Carapuça, 1993, Frenzel, 1993). Um operador no laboratório pode condicionar apenas a morfologia e a área superficial e o estado de activação química e electroquímica do eléctrodo de GC com que irá trabalhar, através dos pré-tratamentos a que o pode sujeitar.

Formatted

O polimento do eléctrodo condiciona os seguintes factores (Carapuça, 1993):

- área;
- morfologia;
- grupos funcionais activos;
- presença de contaminantes.

Formatted: Bullets and Numbering

Por outro lado, procedimentos de pré-tratamento electroquímico são muitas vezes usados em conjunção com os polimentos, para remover por oxidação/redução electroquímica, eventuais grupos funcionais ou impurezas residuais (Laser and Ariel, 1974, Kamau, 1988).

No presente trabalho, o GCE é o suporte físico para os filmes de mercúrio e, dessa forma, as suas características físico/químicas e morfológicas devem ser bem conhecidas ou, pelo menos, bem controladas para que a reprodutibilidade da formação dos filmes de mercúrio não seja, em condições ideais, função de variações dessas características do GCE. Estes factores tornam-se especialmente importantes quando se pretendem comparar resultados obtidos em dias diferentes e com filmes de mercúrio diferentes.

Os GCE usados neste trabalho foram sujeitos a um procedimento de polimento manual seguido de activação electroquímica (cf. secção 4.4.1), previamente à formação dos filmes de mercúrio. Com o objectivo de avaliar o efeito destes pré-tratamentos nos resultados analíticos obtidos com os filmes finos de mercúrio, foram realizadas experiências adicionais com TMFE produzidos na ausência e na presença de ião tiocianato: ao longo de cinco dias consecutivos de trabalho, no início de cada dia, fez-se o pré-tratamento conjunto, de polimento e multiciclos, ao carbono vítreo e, seguidamente, fizeram-se 10 leituras de $I_{p(Pb)}$. A remoção do filme de mercúrio foi feita de acordo com as condições optimizadas na secção anterior. Após as leituras os eléctrodos eram guardados num exsiccador. Os valores médios de $I_{p(Pb)}$, obtidos nos vários dias, estão apresentados na tabela 5.3.

Os valores de $I_{p(Pb)}$ obtidos para os eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ*, após polimento e pré-tratamento electroquímico nos 5 dias, revelam que entre eles não há variações significativas, especialmente para os filmes produzidos em solução de tiocianato. Os valores de RSD corroboram a eficácia do procedimento conjunto de polimento e activação do eléctrodo de carbono vítreo aliado ao

procedimento de remoção electroquímica do filme. Sendo assim, com o tratamento conjunto de polimento e activação do GCE, obtém-se resultados analíticos reprodutíveis.

Note-se que os valores de RSD apresentados para os cinco dias na ausência de tiocianato são cerca de 5 % inferiores aos obtidos na secção anterior (*cf.* tabela 5.2). Esta melhoria de reprodutibilidade poderá ter a ver com o facto de neste conjunto de experiências não ter havido uma tendência crescente, contrariamente ao que aconteceu na secção anterior, nos valores de $I_{p(Pb)}$ ao longo dos 10 varrimentos realizados diariamente. Assim, é possível concluir que os eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos na ausência de SCN^- são muito sujeitos a condições temporais e nem sempre a remoção do mercúrio é completa, daí o facto dos investigadores acharem os filmes de mercúrio muito instáveis e irreprodutíveis, o que se reflecte na variabilidade dos resultados obtidos.

Tabela 5.3. Valores médios de altura do pico ASV de chumbo e correspondente valor de desvio padrão relativo ($N = 10$), em dias diferentes, para eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* com e sem tiocianato^a após pré-tratamento conjunto ao GCE, de polimento e multiciclos.

Dia	Sem SCN^-		Com SCN^-	
	I_p (A)	RSD (%)	I_p (A)	RSD (%)
1	16,0	2,6	17,8	0,6
2	15,5	3,3	17,7	0,3
3	16,2	1,4	17,8	0,3
4	15,6	2,3	17,9	0,3
5	15,9	3,3	17,8	0,7

^atempo de acumulação 60 s a -1,3 V; $[Pb^{II}] = 3,00 \times 10^{-8}$ M. Remoção de cada filme a +0,6 V durante 15 e 30 s, respectivamente com e sem adição de tiocianato.

De forma a verificar se é necessário realizar, diariamente, polimento e multiciclos, programou-se uma série de experiências ao longo de cinco dias de trabalho em que, apenas no 1º dia, se executou o pré-tratamento conjunto e, nos dias seguintes, não se fazem polimentos ao GCE, apenas se fazem os multiciclos. Os valores de $I_{p(Pb)}$ ao

5º dia decresceram 20 % comparando com os resultados obtidos no 1º dia de trabalho. Estes resultados mostram que ocorre deterioração do desempenho do eléctrodo que estará relacionada com a condição superficial do GC, que se degrada mais facilmente se o tratamento conjunto de polimento e multiciclos não for executado no início do dia de trabalho. Por isso, é fundamental fazer -se no início de um dia de trabalho, para além dos multiciclos, polimento ao GC.

O desempenho do eléctrodo de filme fino de mercúrio utilizando os procedimentos de polimento e activação do carbono vítreo aplicados no presente trabalho também foi avaliado fazendo, ao longo de um dia de trabalho, mais de 60 medições consecutivas de $I_{p(Pb)}$. Os valores de $I_{p(Pb)}$ decresceram apenas 7% no último voltamograma comparando com o décimo, evidenciando o óptimo desempenho destes eléctrodos. Além disso, os voltamogramas cíclicos, relativos ao tratamento de activação electroquímica, do GCE após sessões de polimento diferentes são sempre semelhantes (figura 5.4), o que comprova que as características superficiais do carbono vítreo são reprodutíveis, após o pré-tratamento conjunto.

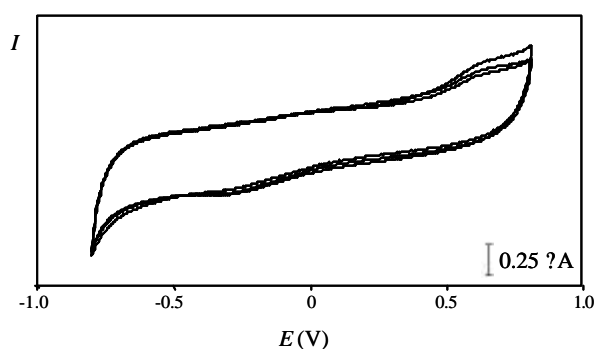


Fig. 5.4. Voltamogramas cíclicos típicos (último varrimento de 50 consecutivos) do carbono vítreo em tampão acetato, efectuados em 3 dias diferentes após polimento do GCE. Varrimentos entre -0,8 V e +0,8 V a uma velocidade de $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

5.1.2.1. Determinação da área superficial do carbono vítreo

A área superficial electroquimicamente activa do carbono vítreo foi determinada usando como método electroquímico a cronoamperometria. Os conceitos teóricos para

aplicação desta técnica e o procedimento experimental usado encontram-se descritos nas secções 1.3.3 e 4.4.5, respectivamente.

Foram efectuados quatro polimentos com alumina 0,3 μm seguido de pré-tratamento electroquímico de multiciclos em tampão acetato e quatro determinações de área, consecutivas, para cada polimento. O valor exacto da concentração de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi 1,00 mM. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na tabela 5.4.

A área electroquimicamente activa do GCE_3 foi $3,06 \pm 0,09 \text{ mm}^2$, ou seja, cerca de 11% superior à sua área geométrica ($2,76 \text{ mm}^2$). Como a área electroquimicamente activa obtida foi superior à área geométrica, o procedimento de pré-tratamento usado no GCE produziu uma superfície de carbono vítreo moderadamente rugosa. Este tipo de condição provavelmente facilita a aderência do mercúrio elementar na superfície do GC (Frenzel, 1993).

Tabela 5.4. Resultados da aplicação da cronoamperometria a uma solução 1,00 mM em $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ no eléctrodo de carbono vítreo, após polimento e multiciclos. Determinação da área electroquimicamente activa no GCE_3 .

Polimento	$(dI/dt^{-1/2})/10^{(-3/2)} \cdot 14$ (A s ^{1/2})	A (mm ²)	A ^a (mm ²)	A ^b (mm ²)
1	4,77 x 10 ⁻⁶	3,16	3,15 ± 0,08	3,06 ± 0,09
	4,74 x 10 ⁻⁶	3,15		
	4,76 x 10 ⁻⁶	3,16		
	4,75 x 10 ⁻⁶	3,15		
2	4,52 x 10 ⁻⁶	3,00	2,99 ± 0,07	
	4,50 x 10 ⁻⁶	2,99		
	4,50 x 10 ⁻⁶	2,98		
	4,52 x 10 ⁻⁶	3,00		
3	4,45 x 10 ⁻⁶	2,95	2,96 ± 0,07	
	4,47 x 10 ⁻⁶	2,96		
	4,44 x 10 ⁻⁶	2,95		
	4,45 x 10 ⁻⁶	2,95		
4	4,71 x 10 ⁻⁶	3,13	3,15 ± 0,2	
	4,72 x 10 ⁻⁶	3,13		
	4,75 x 10 ⁻⁶	3,15		
	4,78 x 10 ⁻⁶	3,18		

^a área média por polimento; ^b valor médio da área (4 polimentos)

¹⁴ O declive corresponde à subtracção dos valores obtidos no cronoamperograma para a reacção de redução da espécie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 1,00 mM, com os valores obtidos no cronoamperograma do electrólito de suporte, KCl 1 M.

5.1.2.2. Estado de activação electroquímica da superfície do carbono vítreo

De forma a avaliar o estado de activação electroquímica da superfície do carbono vítreo, os ensaios de polimento e de activação foram também acompanhados pelo estudo de uma reacção redox teste. O par redox ferri-/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) constitui uma dessas reacções cujo mecanismo tem sido extensivamente estudado (Fagan *et. al*, 1985). Desse modo, no presente trabalho aplicou-se a voltametria cíclica usando soluções de hexacianoferrato(III) de potássio 1 mM em KCl 1 M. Após cada pré-tratamento, obtiveram-se os voltamogramas cíclicos, a 20 mV s^{-1} , num total de 4 ensaios. A figura 5.5 mostra um voltamograma típico.

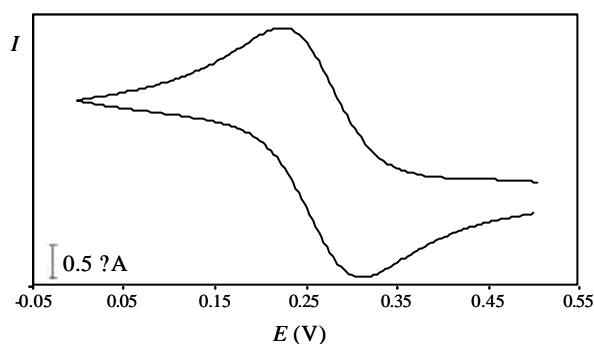


Fig. 5.5. Voltamograma cíclico em eléctrodo de carbono vítreo para o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mM. Electrólito suporte KCl 1M. Velocidade de varrimento 20 mV s^{-1} .

Para o conjunto dos resultados, a separação (ΔE_p) entre o pico anódico e o catódico, $|E_{pa} - E_{pc}|$, variou entre 64 e 67 mV ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Estes resultados são bastante próximos dos esperados para este material de eléctrodo, $\Delta E_p = 68 \text{ mV}$ (Thornton *et. al*, 1985), dando uma clara indicação que o polimento manual efectuado com alumina ($\nu = 0,3 \text{ μm}$) produz uma superfície do GCE electroquimicamente activada.

Por outro lado, os varrimentos obtidos apenas em solução de electrólito suporte (figura 5.4) também demonstraram que o pré-tratamento realizado conduz a uma

superfície reprodutível tanto em termos de área electroquimicamente activa, uma vez que a corrente capacitiva se manteve aproximadamente constante, como em termos da janela de potenciais de utilização. Este último aspecto deve também ser considerado, uma vez que os sobrepotenciais para as reacções de evolução do hidrogénio e do oxigénio no carbono vítreo poderão influenciar a deposição/remoção dos filmes de mercúrio que se pretendem realizar.

5.1.2.3. Conclusões

O procedimento mais promissor para obter óptimos resultados de $I_{p(Pb)}$ por ASV em TMFE produzido com e sem adição de tiocianato é o pré-tratamento conjunto de polimento do carbono vítreo seguido de multiciclos em tampão acetato, que deverá ser feito diariamente no início de um dia de trabalho.

A área superficial electroquimicamente activa do carbono vítreo é cerca de 11 % superior à sua área geométrica indicando a existência de alguma rugosidade na superfície do carbono vítreo que, por sua vez, poderá facilitar a aderência do mercúrio elementar.

A realização de multiciclos com o electrolito (tampão acetato) e de voltamogramas cíclicos a soluções de $K_3[Fe(CN)_6]$ revelaram que o pré-tratamento feito ao carbono vítreo, sugerido no presente trabalho, produz uma superfície de carbono vítreo reprodutível tanto em termos de activação e de área electroquimicamente activa como em termos de janela de utilização.

Deleted:

Assim, o procedimento proposto produz, de uma forma reprodutível, uma superfície de carbono vítreo adequada para a deposição electrolítica de mercúrio sob a forma de filme fino (espessura $\approx 2\text{ nm}$).

5.1.3. Processo de deposição de mercúrio

Tal como se denotou no capítulo 2, a presença do ião tiocianato na solução de electrodeposição do mercúrio, combinada com potenciais de deposição muito negativos,

levou a melhorias significativas nas características dos MFE preparados *in-situ* sobre carbono vítreo. Como se mostrou nas secções anteriores, um protocolo de preparação *in-situ* de filmes de mercúrio envolvendo o ião tiocianato poderá ser, realmente, a melhor escolha, contribuindo para um bom desempenho analítico dos filmes de mercúrio. Na presente secção, apresentam-se experiências relativas a TMFE preparados a pH 3,4 usando um potencial de deposição do mercúrio (que é simultaneamente o potencial de acumulação para o catião teste, o chumbo) muito negativo (-1,3 V) (outras condições experimentais encontram-se descritas na secção 4.4.1) nas quais se pretendeu estudar o efeito da presença do ião tiocianato na solução electrolítica, nas características dos filmes de mercúrio preparados. Os estudos foram acompanhados por determinações da carga eléctrica relativa ao mercúrio depositado, Q_{Hg} , por LSV (*cf.* a secção 4.4.3) e de $I_{p(Pb)}$ por ASV (*cf.* a secção 4.4.4.1). A partir das determinações de Q_{Hg} para vários tempos de deposição foi possível estimar a velocidade de deposição de mercúrio na superfície do GCE no caso das deposições com e sem ião tiocianato na solução de electrodeposição. Por outro lado, a partir dos valores de $I_{p(Pb)}$ poder-se-á verificar o papel do ião tiocianato na sensibilidade e na repetibilidade das determinações analíticas.

5.1.3.1. Caracterização electroquímica dos filmes finos de mercúrio

A tabela 5.5 apresenta os parâmetros característicos dos filmes finos de mercúrio preparados na presença de tiocianato, comparados com filmes semelhantes, mas produzidos na ausência de tiocianato. Como se pode constatar, os valores de carga foram maiores para os filmes produzidos na presença de tiocianato e a repetibilidade das medições foi consideravelmente melhor, de acordo com o que se mostrou nas secções anteriores.

Além disso, Q_{Hg} aumentou linearmente com o tempo de deposição, no intervalo considerado, de 60 a 300 s. As representações de Q_{Hg} *vs.* t_{dep} para os filmes finos de mercúrio produzidos com e sem adição de tiocianato encontram-se na figura 5.6.

Tabela 5.5. Parâmetros característicos dos filmes finos de mercúrio ^a.

	Q_{Hg} (?C) ^b $t_{dHg} = 60$ s	RSD (%)	Declive ^c (?C s ⁻¹)	r ^d (N)	Densidade de deposição (?C s ⁻¹ mm ⁻²)
Com SCN ⁻	70,7	0,8	1,45	0,998(5)	0,523
Sem SCN ⁻	60,6	4,7	1,29	0,998(5)	0,466

^a tempos de deposição de 60 a 300 s, a -1,3 V e concentração de mercúrio(II) 0,03 mM;

^b valor médio de Q_{Hg} para cinco medições réplica; ^c estimativa da velocidade de deposição do mercúrio; ^d coeficiente de correlação (r) e respectivo n° de réplicas (N).

Formatted

O declive das representações Q_{Hg} vs. t_{dep} pode ser usado como uma estimativa da velocidade de deposição do mercúrio. Nas presentes condições experimentais (agitação e potencial de deposição constantes) a velocidade de deposição do mercúrio em superfícies sólidas é esperada ser função apenas da concentração de mercúrio(II) (Wu, 1994). No entanto, como mostra a tabela 5.5, a velocidade de deposição do mercúrio cresceu cerca de 12 % na presença de tiocianato, para a mesma concentração de mercúrio(II) e ao mesmo pH. Então, o equilíbrio químico de complexação envolvendo as espécies ião tiocianato e ião mercúrio deverá ter um efeito na concentração efectiva de mercúrio na superfície do eléctrodo, melhorando o processo de deposição.

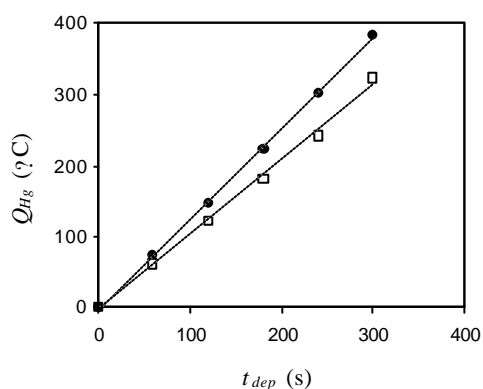


Fig. 5.6. Variação de Q_{Hg} vs. t_{dep} para o Pb ($3,00 \times 10^{-8}$ M) na presença (círculos) e na ausência (quadrados) de tiocianato (5,0 mM, pH 3,4) para vários tempos de deposição (60-300 s). Potencial de deposição: -1,3 V. Velocidade de rotação 1500 r.p.m.

Nolan e Kounaves (Nolan and Kounaves, 1999), nos seus estudos, concluíram que, para concentrações de tiocianato acima de 2 mM, o que é o caso atendendo que se usa uma concentração de 5 mM, o Hg^{2+} complexa fortemente com o ião SCN^- (cf. tabela 2.2) e que esta forte complexação também elimina o efeito de formação de calomelanos. Realmente, não foram detectados efeitos de deterioração do eléctrodo de trabalho resultantes da formação de calomelanos devido a uma eventual perda de iões cloretos da ponte salina do eléctrodo de referência. Deste modo, parece estar a acontecer um processo idêntico ao processo de precipitação de cristais por nucleação, ou seja, como a reacção de complexação que se estabelece entre o Hg^{2+} e o ião SCN^- é um equilíbrio, a cinética deste processo é lenta e, deste modo, a quantidade de mercúrio depositada é maior do que a do processo em que não há tiocianato e, para além disso, o depósito é mais homogéneo.

Além disso, para os filmes produzidos na presença de tiocianato, Q_{Hg} aumentou linearmente com a concentração de mercúrio (ver figura 5.7), como se espera que aconteça para um processo de deposição de mercúrio num substrato sólido (Wu, 1994). No entanto, como se pode ver na tabela 5.6, a repetibilidade dos filmes finos de mercúrio decresce um pouco com o aumento da concentração de mercúrio(II) (os valores de RSD aumentam de 0,7 para 1,0 %).

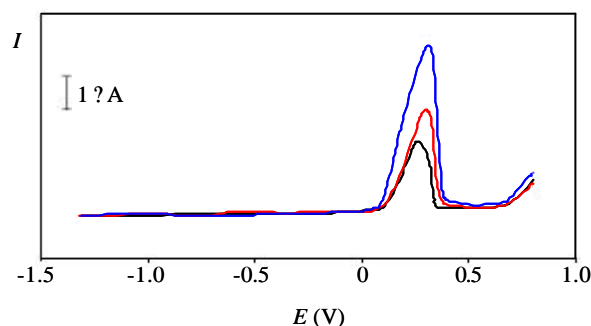


Fig. 5.7. Voltamogramas LSV do mercúrio após sua deposição com adição de tiocianato (5 mM) para várias concentrações de mercúrio: 0,03 (preto), 0,06 (vermelho) e 0,12 (azul). Velocidade de varrimento: 250 mV s^{-1} .

Tabela 5.6. Valores de RSD (%), em 5 medições consecutivas, obtidos para as várias concentrações de mercúrio (mM) usadas na determinação de Q_{Hg}^a na presença de tiocianato.

[Hg] (mM)	0,03	0,06	0,12
RSD (%)	0,7	0,9	1,0

^a tempo de deposição de 60 s, a -1,3 V; [SCN⁻] 5 mM; pH 3,4

5.1.3.2. Características analíticas dos filmes finos de mercúrio

Os valores da intensidade de corrente de redissolução dum metal usado como referência podem também ser usados como parâmetro de qualidade para inferir acerca da sensibilidade e repetibilidade dos filmes finos de mercúrio por aplicação da ASV.

A figura 5.8 mostra que o sinal de chumbo, $I_{p(Pb)}$ aumenta um pouco na presença de tiocianato, comparando com o sinal obtido na ausência de tiocianato, tal como observado por outros autores (Tercier *et. al*, 1995, Fischer and van den Berg, 1999), baseados apenas em respostas ASV para cátions metálicos. Este facto evidencia alguma melhoria da sensibilidade analítica e está de acordo com o mostrado nas secções anteriores (5.1.1 e 5.1.2). Contudo, e mais significativo, foi a diminuição dos valores de RSD de 2,5 para 0,7 na ausência e na presença de tiocianato, respectivamente.

Por sua vez, verifica-se que os picos de chumbo não aparecem posicionados ao mesmo potencial de pico, E_p . Os valores de E_p obtidos com eléctrodos *in-situ* de filme de mercúrio são de -0,45 V e de -0,41 V para as experiências com e sem adição de tiocianato, respectivamente. Estes resultados indicam que houve interacção do Pb com a matriz, ou seja, que o ião Pb deverá ter formado com o SCN⁻ um complexo, tendo em conta o valor de Log $\beta_2 = 0,72$ (Hogfeldt, 1983). Embora o complexo se forme em pequena extensão, é de certa forma uma espécie estável e que por esse motivo maior será a energia necessária para que ocorra a reacção de redissolução do pico de Pb. No entanto, em termos de resolução analítica dos picos obtidos com e sem adição de tiocianato pode-se dizer que não há diferenças nas experiências, pois o valor de $W_{1/2}$ obtido foi igual, 60 mV para ambos.

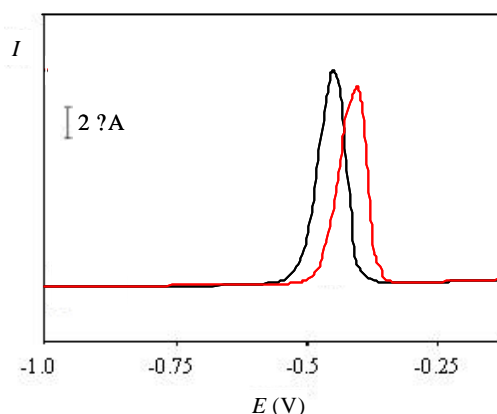


Fig. 5.8. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) obtidos com eléctrodos *in-situ* de filme fino de mercúrio, na presença (preto) e na ausência (vermelho) de ião tiocianato (5,0 mM) em solução de tampão de acetato de amónio, a pH 3,4. Concentração de Pb(II) e de Hg(II), 30,0 nM e 0,03 mM, respectivamente. Tempo de deposição: 60 s, a -1,3 V.

Com o objectivo de verificar de que modo um aumento da quantidade de mercúrio e do tempo de deposição influencia a resposta ASV ao chumbo, realizaram-se experiências usando soluções acídicas (pH 3,4) com e sem a presença do ião tiocianato, a $E_{dep} = -1,3$ V. A figura 5.9 mostra esses resultados.

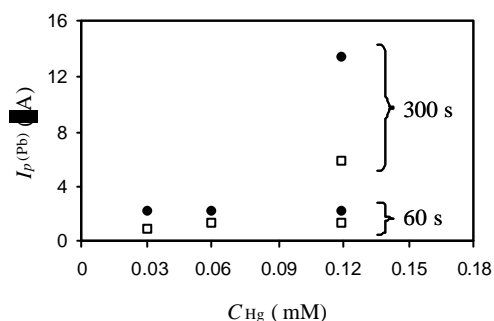


Fig. 5.9. Variação da corrente de pico ASV-SW do chumbo em função da concentração de mercúrio, com eléctrodos *in-situ* de filme fino de mercúrio, para dois tempos de deposição diferentes. Filmes produzidos na ausência (quadrados) e na presença de tiocianato 5,0 mM (círculos) em solução de tampão de acetato de amónio, a pH 3,4. Concentração de Pb(II), 30,0 nM. Tempos de deposição: 60 e 300 s, a -1,3 V.

Nas presentes condições experimentais todos os valores de $I_{p(\text{Pb})}$ foram superiores na presença de tiocianato. Contudo, não houve uma variação significativa do $I_{p(\text{Pb})}$ com o aumento da concentração de mercúrio(II) contrariamente ao obtido no mesmo estudo para Q_{Hg} (cf. figura 5.6). Além disso, tal como aconteceu para Q_{Hg} (cf. tabela 5.6) também não há melhoria dos desvios padrão relativos quando a concentração de mercúrio(II) foi superior a 0,03 mM como se pode ver na tabela 5.7. Deste modo, não se torna necessário utilizar concentrações de mercúrio acima de 0,03 mM, pois não traz vantagens analíticas e, acima de tudo, limita-se a utilização de soluções mais concentradas deste elemento tão nocivo a nível ambiental.

Tabela 5.7. Valores de RSD (%), em 5 medições consecutivas, obtidos para as várias concentrações de mercúrio (mM) usadas na determinação de $I_{p(\text{Pb})}$ ^a na presença de tiocianato.

[Hg] (mM)	0,03	0,06	0,12
RSD (%)	1,1	1,2	1,1

^a tempo de deposição de 60 s, a -1,3 V

Por outro lado, como se pode ver no gráfico apresentado na figura 5.10, $I_{p(\text{Pb})}$ aumentou linearmente com o tempo de deposição (60-300 s) em filmes de mercúrio preparados na presença de tiocianato ($r = 0.997$; $N = 5$; $p < 0,05$), de acordo com o obtido em estudos realizados por Fischer e van den Berg (Fischer and van den Berg, 1999) em que o aumento de $I_{p(\text{Pb})}$ foi praticamente linear para o mesmo intervalo de tempo. A linearidade prova que a quantidade de Pb(II) depositada ou amalgamada é directamente proporcional ao tempo de deposição, como seria de esperar.

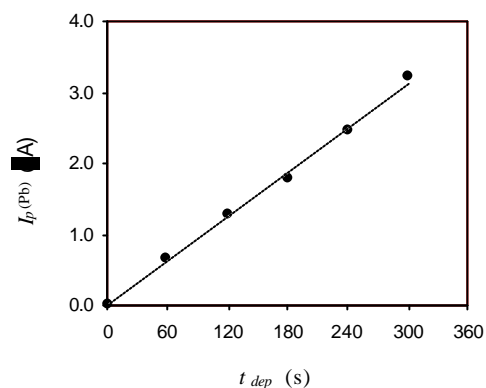


Fig. 5.10. Variação de $I_{p(Pb)}$ com o t_{dep} na presença de tiocianato (5,0 mM) para vários tempos de deposição (60-300 s). Potencial de deposição: -1,3 V. Concentração de Pb ($3,00 \times 10^{-8}$ M).

Formatted

5.1.3.3. Conclusões

Pelos resultados apresentados anteriormente pode-se constatar que, na presença do ião tiocianato, usando pH 3,4 e E_{dep} -1,3 V, é possível produzir filmes finos *in-situ* de mercúrio com elevada repetibilidade.

O ião tiocianato promove a formação dos filmes finos de mercúrio, no que diz respeito tanto à quantidade de mercúrio depositada como à velocidade de deposição do mercúrio. Mais ainda, a corrente ASV do pico de chumbo é aumentada e é proporcional ao tempo de deposição. Para além disso, o valor de E_p aparece a potenciais mais negativos que o valor obtido sem adição de tiocianato, provavelmente devido à formação de um complexo estável de tiocianato-Pb(II).

É de salientar, também, que não há uma vantagem óbvia em usar concentrações elevadas de mercúrio na preparação dos filmes finos de mercúrio *in-situ* na presença de tiocianato.

5.1.4. Efeitos combinados do pH, do ião tiocianato e do potencial de acumulação

Demonstrou-se, na secção anterior, que um protocolo de preparação *in-situ* de filmes de mercúrio envolvendo o ião tiocianato contribui para um bom desempenho analítico dos filmes de mercúrio. Contudo, o conhecimento do papel dos vários factores experimentais nas características dos TMFE não está completamente esclarecido e sistematizado. De forma a investigar os efeitos simultâneos do pH, do ião tiocianato e do potencial de acumulação nas características dos eléctrodos de filme fino de mercúrio, realizaram-se uma série de experiências fazendo variar o pH entre três valores diferentes (3,4; 4,2 e 5,7), o potencial de acumulação entre -0,5 e -2,0 V e trabalhando com e sem a adição de ião tiocianato. O tempo de deposição/acumulação foi fixado em 60 s e a concentração de Hg(II) foi 0,03 mM (valor optimizado na secção anterior).

Deleted: ¶

Foram feitas medições tanto da carga voltamétrica de mercúrio, Q_{Hg} , como do pico de redissolução do chumbo, $I_{p(\text{Pb})}$ (condições experimentais *cf.* secções 4.4.3 e 4.4.4.1). Tanto as correntes de pico como as cargas voltamétricas foram valores médios de dez medições consecutivas.

5.1.4.1. Medições da carga voltamétrica de mercúrio

A figura 5.11 (A, B e C) mostra a variação de Q_{Hg} em função de E_{dep} a três valores de pH diferentes na região acídica, em filmes de mercúrio preparados na ausência e na presença de 5,0 mM de tiocianato.

Como se pode observar na figura 5.11, independentemente do pH e da presença de tiocianato, a variação de Q_{Hg} com E_{dep} segue sempre a mesma tendência, atingindo um valor máximo, a cerca de -1,5 V. Este valor máximo, $Q_{\text{Hg (max)}}$, foi sempre superior para valores de pH mais baixos (*cf.* tabela 5.8). Note-se, que tal como aconteceu na tabela 5.1, os valores de RSD na ausência de tiocianato foram bastante maiores que os valores obtidos em meio de tiocianato. Estes valores tão elevados poderão ter a ver com uma não tão boa remoção do filme de mercúrio entre varrimentos (de filme para filme), pois a crescente tendência dos valores de Q_{Hg} vem corroborar esta suposição.

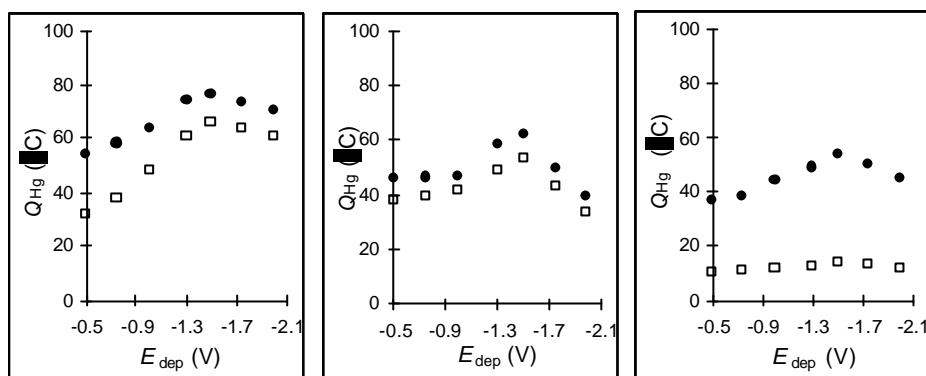


Fig. 5.11. Carga de mercúrio em função do potencial de deposição em eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* a diferentes valores de pH (soluções de tampão de acetato de amónio): 3,4 (A), 4,3 (B) e 5,7 (C), preparados na ausência de tiocianato (quadrados) e na presença de 5,0 mM de tiocianato (círculos pretos). Tempo de deposição: 60 s, concentração de mercúrio: 0,03 mM.

Tabela 5.8. Valores máximos de carga de mercúrio, $Q_{\text{Hg (max)}}$, e respectivo desvio padrão relativo ($N = 10$), para filmes finos de mercúrio produzidos a -1,5 V, a diferentes valores de pH, com e sem ião tiocianato na solução de electrodeposição.

pH	Sem SCN^-		Com SCN^-	
	$Q_{\text{Hg (max)}}$ (?C)	RSD (%)	$Q_{\text{Hg (max)}}$ (?C)	RSD (%)
3,4	65,9	6,5	74,3	0,8
4,2	53,4	9,2	61,9	0,8
5,7	13,9	7,5	53,9	0,9

Os valores de Q_{Hg} máximos foram observados numa região de potencial onde ocorre a reacção de evolução do hidrogénio na superfície do GC (van der Linden and Dieker, 1980, Brett and Brett, 1998). Contudo, para valores de potencial mais negativos do que -1,5 V, a elevada energia do processo de evolução do hidrogénio, com a consequente formação excessiva de bolhas gasosas, poderá danificar o filme de mercúrio e/ou dificultar uma nucleação apropriada por limitação da área superficial disponível para a deposição, levando a um decréscimo da Q_{Hg} observado a quaisquer dos valores de pH, e independentemente da presença de ião tiocianato. Fisher e van den

Berg (Fischer and van den Berg, 1999) adiantaram uma conclusão idêntica, mas baseados apenas nas variações das respostas ASV de chumbo e cádmio. A corroborar estes dados experimentais surgem os resultados de Sahlin e seus colaboradores (Sahlin *et. al*, 1997), que, por inspecção óptica de filmes de mercúrio preparados *in-situ* em GCE em soluções ácidas de ácido clorídrico a -1,8 V verificaram, após 5 a 10 s de electrólise, a rápida formação de bolhas de hidrogénio.

A figura 5.11, revela ainda que, para todos os valores de pH e qualquer que seja o potencial de deposição, Q_{Hg} aumenta sempre na presença de tiocianato, levando, mais uma vez, a inferir do efeito positivo do ião tiocianato na promoção da deposição de mercúrio. Contudo, o aumento de Q_{Hg} é mais notório a pH 5,7. De forma a obter mais informação sobre os efeitos combinados destes três parâmetros experimentais, obtiveram-se fotografias dos revestimentos de mercúrio no GCE.

A figura 5.12 mostra tais fotografias dos filmes feitos a pH 3,4 e 5,7 com e sem adição de tiocianato. O filme é bastante mais homogéneo para deposições em soluções de tiocianato¹⁵. Para os filmes de mercúrio formados na ausência de tiocianato a condição de filme é bastante mais pobre exibindo locais com baixa densidade de mercúrio. (*cf.* figura 5.12 A e D). Este resultado está de acordo com o demonstrado por Sahlin e seus colaboradores (Sahlin *et. al*, 1997) que verificaram que as deposições de filmes feitas a partir de soluções de ácido clorídrico (pH < 4) usando potenciais de deposição no intervalo -0,6 a -1,1 V, originavam uma superfície multi-colorida e uma distribuição irregular das gotas de mercúrio.

Por isso, assumiu-se que, em soluções de tiocianato e independentemente do valor de pH (entre 3,4 e 5,7), o processo de nucleação é facilitado, produzindo-se filmes de mercúrio mais uniformes. A razão pela qual isto ocorre pode estar relacionada com um controlo cinético da concentração efectiva de mercúrio na superfície do eléctrodo provocado por um equilíbrio químico de complexação envolvendo as espécies tiocianato e ião mercúrio, como foi avançado na secção 5.1.3.1.

Por outro lado, o facto de se depositarem maiores quantidades de mercúrio (e de se observarem velocidades de deposição relativamente elevadas) quando as electrodeposições são realizadas na presença de SCN⁻, pode estar também relacionado com um efeito de adsorção induzida por anião, neste caso pelo SCN⁻, durante a

¹⁵ Não foi possível determinar o tamanho das gotas com as ampliações usadas

deposição do mercúrio. Este fenómeno ocorreria, inicialmente, na superfície do GC promovendo a nucleação, visto que o mercúrio elementar tem alguma dificuldade em aderir à superfície do GC - se a nucleação não for bem sucedida o mercúrio poderá voltar de novo para a solução de partida (Frenzel, 1993). Numa segunda etapa, a adsorção do mercúrio induzida pelo anião tiocianato, ocorreria sobre os próprios núcleos de mercúrio, contribuindo para o crescimento de gotas uniformes.

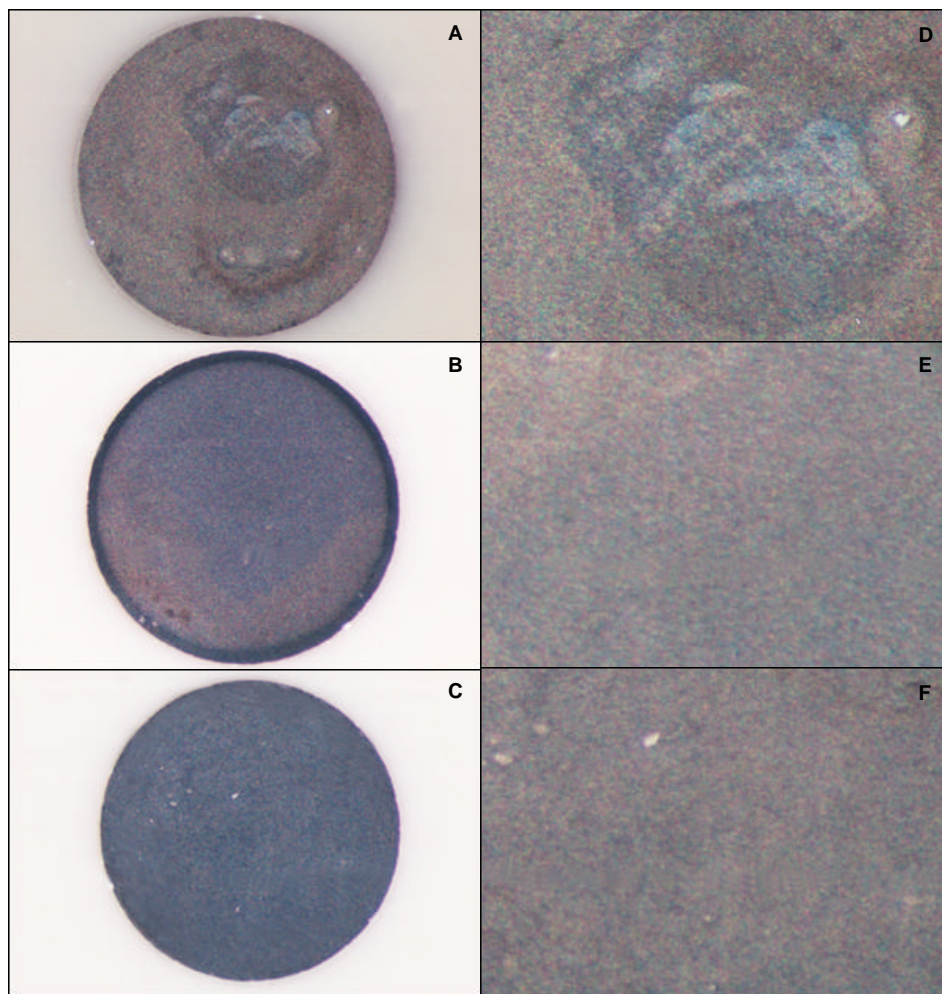


Fig. 5.12. Fotografias ópticas dos filmes de mercúrio produzidos no GCE a diferentes valores de pH (tampão acetato de amónio) com e sem adição de 5,0 mM de tiocianato. (A,D) pH 3,4, sem tiocianato; (B, E) pH 3,4 com tiocianato; (C, F) pH 5,7 com tiocianato. Deposição: 60 s a -1,3 V e concentração de mercúrio 0,03 mM. Ampliações:(A,B,C) 30^x e (D,E,F) 63^x.

Nos anos 70, Stuliková (Stuliková, 1973) avançou com algumas conclusões sobre o efeito do potencial de deposição na morfologia de filmes finos de mercúrio sobre GC, preparados meramente a partir de soluções acídicas. Os estudos basearam-se na observação por microscopia óptica dos filmes de mercúrio produzidos a diferentes potenciais de deposição, e levaram à conclusão de que o processo de evolução do hidrogénio, quando decorre simultaneamente à deposição do mercúrio (ou seja, para potenciais de deposição mais negativos que -1,1 V, a pH 3), poderia ser responsável pela formação de um filme fino de mercúrio bastante homogéneo e com um tamanho de gotas uniforme. Fisher e van den Berg (Fischer and van den Berg, 1999), ao avaliar procedimentos para melhorar a reprodutibilidade e a sensibilidade das determinações ASV realizadas com eléctrodos de filme de mercúrio produzidos *in-situ*, concluíram que a deposição do filme de mercúrio a potenciais muito negativos, -1,5 V, bem na região de evolução do hidrogénio molecular, combinado com a presença do ião tiocianato, facilitariam a nucleação do mercúrio. Contudo, em nenhum dos casos foi avançada uma explicação para tais efeitos combinados.

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, os valores máximos de carga de mercúrio foram obtidos com adição de tiocianato numa zona de pH (3,4) onde o processo de formação regular do filme fino de mercúrio será facilitado não só pela presença do ião tiocianato, como também pelo processo de evolução do hidrogénio. Contrariamente, em meio menos ácido, nomeadamente a pH 5,7, observou-se um grande aumento da quantidade de carga de mercúrio depositada em solução de tiocianato quando comparada com a relativa à solução sem tiocianato. Isto aconteceu, provavelmente, porque a este pH a influência do hidrogénio é mínima, pois a concentração de H^+ em solução ($[H^+] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$) é bastante pequena comparada com a de ião tiocianato (5 mM) e, por essa razão, o efeito do ião tiocianato prevalecerá. Por sua vez, a este valor de pH (5,7), sem adição de tiocianato obtiveram-se os valores da quantidade de mercúrio depositada mais baixos, pois não houve influência do tiocianato nem da evolução do hidrogénio no processo de formação e de crescimento do filme fino de mercúrio.

Experiências realizadas em soluções mais acídicas (*cf.* secção 4.4.1 para detalhe experimental) mostram que, para $pH < 2,5$, a quantidade de carga usada para a deposição do mercúrio na presença de tiocianato aumenta ligeiramente, atingindo um

Formatted

Formatted

patamar (ver fig. 5.13). Surpreendentemente, naquela região de pH, quando os filmes são produzidos sem adição de tiocianato, a carga de mercúrio depositada aumentou significativamente. Então, para $\text{pH} < 2,5$ o ião tiocianato já não promove a deposição do mercúrio. Aqui, há um efeito específico do pH associado ao do potencial de deposição, claramente expresso pelo aumento da quantidade de Q_{Hg} . Para além disso, nesta região de pH na ausência de tiocianato, não se observou uma tendência crescente nos valores individuais de Q_{Hg} lidos.

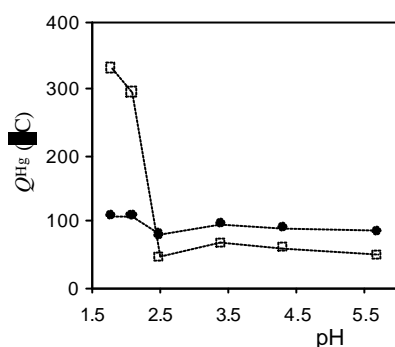


Fig. 5.13. Variação da carga de mercúrio em função do pH (soluções de tampão acetato de amónio ($\text{pH} > 2,5$) ou de HNO_3 ($\text{pH} \leq 2,5$)) em eléctrodos de filme fino de mercúrio preparados *in-situ*, na ausência de tiocianato (quadrados) e na presença de tiocianato 5,0 mM (círculos pretos). Deposição: 60 s a -1,3 V e concentração de mercúrio 0,03 mM.

Pode-se, então, sugerir que o efeito do pH na formação do filme de mercúrio a potenciais de deposição bastante negativos estará relacionado com a redução dos grupos funcionais C–O da superfície do GC por reacções dependentes do protão H^+ , levando a um desbloqueamento dos locais activos para nucleação. Este mecanismo pode não funcionar em solução de SCN^- porque o ião tiocianato por si só regula a deposição do mercúrio devido à sua rápida adsorção na superfície do eléctrodo, prevenindo, em algum grau, a ocorrência dessas reacções dependentes de H^+ . Note-se que, para toda a região de pH em consideração, o ião tiocianato encontrar-se-á completamente desprotonado ($\text{pK}_a = -1,1$ (Martell and Smith, 1982)). Assim sendo, verifica-se que o processo de evolução de hidrogénio apenas facilita a formação do filme fino de mercúrio, conjuntamente com o ião tiocianato, numa região de intervalo de pH entre 3 e

4,5, ou seja, numa região onde é formado hidrogénio molecular, mas numa escala onde não se verifica a ocorrência de reacções superficiais dependentes de H^+ .

Para valores de pH $\geq 2,5$ e na ausência de tiocianato existe um papel da evolução do H_2 , para potenciais de deposição muito negativos ($-1,3$ V), embora seja em muito menor escala do que o efeito sentido para valores de pH mais baixos. Por essa razão, a quantidade de mercúrio depositada decresce um pouco à medida que se aumenta o pH.

Formatted

Outra consideração importante sobre a produção de filmes finos de mercúrio a potenciais de deposição entre $-1,3$ e $-1,5$ V na presença de tiocianato é a substancial melhoria da repetibilidade, expressa pelos valores de RSD, que decrescem de 7 - 9 % quando os filmes são feitos sem SCN^- , para 0,8 - 0,9 % na presença de tiocianato (cf. tabela 5.8 para o potencial de deposição de $-1,5$ V). Não houve evidências, contrariamente a observações feitas por outros autores (Wang and Greene, 1982, Frenzel, 1993, Sahlin *et. al*, 1997), de formação de linhas de base imperfeitas ou de irreprodutibilidade dos resultados por má formação dos filmes de mercúrio *in-situ* causada pela presença de bolhas de hidrogénio aquando a aplicação de potenciais bastante negativos, como se pode verificar na figura 5.14.

Em varrimentos sucessivos, ou seja, para dois filmes de mercúrio sucessivos, produzidos *in-situ* em meio de tiocianato ao potencial de acumulação onde se verificaram os valores de Q_{Hg} mais elevados ($-1,5$ V), a quantidade de mercúrio depositada na superfície do GC foi praticamente a mesma e as linhas de base mantiveram-se perfeitas e inalteráveis. Os resultados em meio de tiocianato e usando o procedimento de remoção electroquímica descrito na secção 5.1.1, para eliminar algum vestígio de Hg que possa ter ficado de um varrimento para o outro, são tão eficazes que os dois voltamogramas na figura 5.14 tiveram que ser separados, pois eles sobrepõem-se e dessa forma apenas se iria ver apenas um.

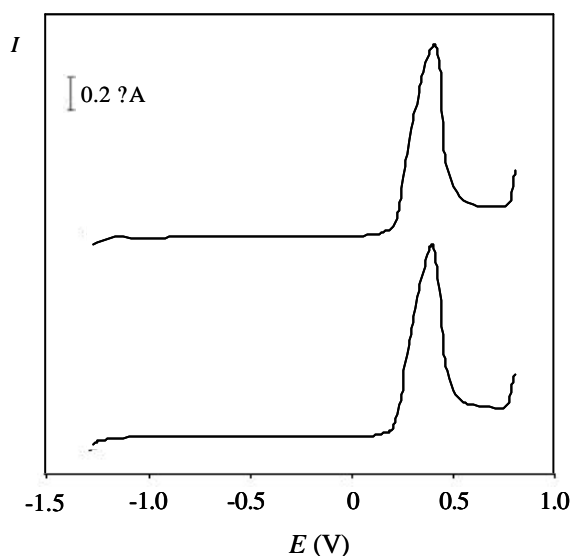


Fig. 5.14. Voltamogramas LSV correspondentes a dois varrimentos seguidos usados na detecção da carga voltamétrica de mercúrio presente nos eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* na presença de 5,0 mM de tiocianato em solução de tampão acetato. Tempo de deposição: 60 s a -1,5 V, concentração de mercúrio: 0,03 mM.

5.1.4.2. Medições do pico de redissolução do chumbo

Foi também avaliado o efeito do pH, do ião tiocianato e do E_{dep} na intensidade de corrente ASV do ião referência chumbo nas características analíticas das determinações ASV de chumbo nos TMFE preparados *in-situ*. Como pode ser visto na figura 5.15 (A, B e C), apenas para potenciais de deposição mais negativos que -0,5 V, o catião Pb é eficientemente acumulado no TMFE, tanto nas experiências sem, como com adição de tiocianato.

Para todos os valores de pH, a tendência geral das curvas de variação de $I_{\text{P(Pb)}}$ com E_{dep} é semelhante e aparenta ser idêntica à variação ocorrida nas experiências de medição de Q_{Hg} (cf. figura 5.11) atingindo, no presente caso, um valor máximo a -1,3 V. Tal como se verificou nas medições de Q_{Hg} , o maior efeito da presença de tiocianato no $I_{\text{P(Pb)}}$ foi observado a pH 5,7, (ver também tabela 5.8). Para o valor mais baixo de pH usado (3,4) não há uma diferença significativa nos valores de $I_{\text{P(Pb)}}$ devido à presença de ião tiocianato. No entanto, os valores de $I_{\text{P(Pb)}}$ foram sempre superiores em soluções de

Formatted

tiocianato, independentemente do pH. Este facto está relacionado, provavelmente, com as características dos filmes de mercúrio em causa, onde foram observados depósitos de mercúrio muito homogéneos (*cf.* figura 5.10), considerando que se está a trabalhar a potenciais de deposição bastante negativos e a valores de pH onde se faz sentir a evolução do hidrogénio que, como vimos na secção anterior, juntamente com o ião tiocianato facilitam o processo de nucleação e de formação do filme de mercúrio.

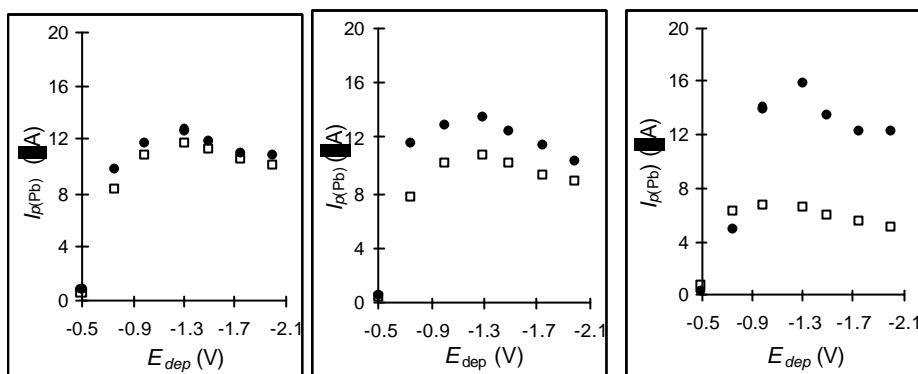


Fig. 5.15. Corrente de pico ASV-SW para o Pb em função do potencial de acumulação em eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* a diferentes valores de pH (soluções tampão de acetato de amónio): 3,4 (A); 4,3 (B) e 5,7 (C), na ausência de tiocianato (quadrados) e na presença de 5.0 mM de tiocianato (círculos pretos). Tempo de deposição: 60 s e concentração de mercúrio: 0,03 mM.

A tabela 5.9 mostra os valores de E_p e de $W_{1/2}$ obtidos para sinais representativos ASV do chumbo, com e sem adição de tiocianato, para os dois valores de pH extremos (3,4 e 5,7) e para dois valores de E_{dep} (-1,0 V e -1,3 V) onde se verificaram grandes alterações em termos de $I_{p(Pb)}$. Como se pode verificar, os picos de chumbo sofreram uma deslocação para potenciais mais negativos nas experiências em que se adicionou tiocianato. Esta deslocação terá a ver com a formação de complexos do Pb com o SCN^- . Em relação à $W_{1/2}$ dos picos, não houve variação dos valores, excepto para as experiências realizadas a pH 5,7 na ausência de tiocianato. Esta diminuição da resolução dos picos poderá ter a ver com o facto de nestas condições se depositar pouco mercúrio na superfície do eléctrodo (*cf.* figura 5.11C) e por isso o filme fino de mercúrio formado é mais instável e menos uniforme.

Formatted

Formatted

Formatted

Tabela 5.9. Valores de E_p e de $W_{1/2}$ obtidos para sinais representativos de $I_{p(Pb)}$ com e sem adição de tiocianato (5 mM) a dois valores de pH (3,4 e 5,7), cada um a dois E_{dep} diferentes (-1,0 V e -1,3 V)^a.

	Sem SCN ⁻				Com SCN ⁻			
pH	3,4		5,7		3,4		5,7	
E_{dep} (V)	-1,0	-1,3	-1,0	-1,3	-1,0	-1,3	-1,0	-1,3
E_p (V)	-0,42	-0,42	-0,43	-0,43	-0,45	-0,45	-0,45	-0,45
$W_{1/2}$ (mV)	60	60	70	70	60	60	60	60

^a tempo de deposição de 60 s

Como aconteceu para os valores de carga de mercúrio, a precisão dos valores de corrente de pico do chumbo é melhorada quando os filmes de mercúrio são preparados na presença de tiocianato: os valores de RSD decresceram de 1 - 6 % na ausência de SCN⁻ para 0,4 - 0,9 % em filmes preparados na presença de tiocianato (cf. tabela 5.10).

Tabela 5.10. Valores máximos de intensidade de pico, $I_{p(máx)}$, para o chumbo e correspondentes desvios padrão relativos ($N = 10$), a diferentes valores de pH, com e sem tiocianato na solução electrolítica^a.

pH	Sem SCN ⁻		Com SCN ⁻	
	$I_{p(máx)}$ (? A)	RSD (%)	$I_{p(máx)}$ (? A)	RSD (%)
3,4	11,6	5,6	12,7	0,5
4,2	10,7	4,6	13,6	0,4
5,7	6,6	1,1	15,9	0,9

^a tempo de deposição 60 s a -1,3 V.

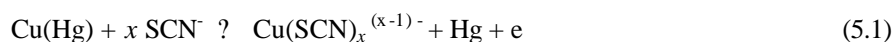
É de salientar que, apesar dos valores máximos de I_p , em meio de tiocianato, se observarem a pH 5,7 estes encontram-se menos precisos que os valores obtidos ao pH onde se observou o $Q_{Hg(max)}$, que foi a pH 3,4. Verifica-se, então, para o valor de pH de 5,7 comparando com o de 3,4, um aumento de sensibilidade de 25%, mas um

decréscimo de repetibilidade de 80%. Considerando o balanço entre a repetibilidade e a sensibilidade, será então preferível usar o valor de pH de 3,4 na solução de electrodeposição, que é também o valor onde se obteve melhores valores de carga voltamétrica de mercúrio.

5.1.5. Determinação simultânea de Cu e Pb em água do mar

Após otimizados os parâmetros experimentais, tais como o pH, a $[\text{Hg}^{2+}]$, o E_{dep} , o t_{dep} e a $[\text{SCN}^-]$, simultaneamente para a formação dos eléctrodos de filme fino de mercúrio preparados *in-situ* e para a determinação de chumbo por ASV, foi testada a determinação de Cu e Pb em amostras salinas. O interesse centrou-se nestes dois metais em particular uma vez que serão, em princípio, mais abundantes em águas estuarinas na região de Aveiro. Por outro lado, é já conhecida a interacção entre o ião tiocianato e o cobre e, foi demonstrado, que usando o HMDE, para concentrações elevadas de tiocianato e em meio de elevada concentração de ião cloreto (ver equação 5.1) ocorre a formação dum complexo tiocianato-Cu(I) cujo pico de redução pode ocultar o pico de redissolução do chumbo (Mann and Deutscher, 1976, Yokoi *et. al*, 1994).

Mann e Deutscher (Mann and Deutscher, 1976) nos seus estudos com o HMDE determinaram a estequiometria do complexo tiocianato-Cu. Na presença de tiocianato o Cu(II) é reduzido a Cu(I), e a estabilização de Cu(I) é conseguida pela formação de complexos, o que é traduzido pela equação geral¹⁶:



em que x é o número de moléculas de tiocianato que complexam com o cobre.

Com base na equação de Nernst (5.2) (aproximando a actividade à concentração das espécies), para uma temperatura de 20 °C e procedendo à linearização da mesma, é

¹⁶ Note-se, que o tiocianato é mantido em excesso em relação à concentração de cobre, isto porque, com base num estudo efectuado por Mann e Deutscher (Mann and Deutscher, 1976), é observado o aparecimento de um pico secundário de cobre, quando tais circunstâncias não se verificam.

possível determinar x a partir do declive da relação $E_p = f(\log [\text{SCN}^-])$, considerando que a reacção 5.1 é quimicamente reversível¹⁷.

$$E_p = \underbrace{E''}_{y} + \underbrace{0,058 \log \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_x^{(x-1)-}]}{[\text{Cu}(\text{Hg})]}}_b - \underbrace{0,059 x}_{m} \underbrace{\log [\text{SCN}^-]}_x \quad (5.2)$$

A razão $\frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_x^{(x-1)-}]}{[\text{Cu}(\text{Hg})]}$ é aproximadamente constante, uma vez que o tiocianato é mantido em excesso e, para além disso, o complexo por ele formado com o cobre é forte.

Os mesmos autores, a partir da equação de Nernst, chegaram à conclusão que se forma predominantemente a espécie $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SCN})^0$.

Por outro lado, já foi documentada a ocorrência de complexos de tiocianato- $\text{Cu}(\text{I})$ que podem ser reduzidos a potenciais bastante negativos no eléctrodo de gota de mercúrio suspensa (HMDE) (Mann and Deutscher, 1976, Yokoi *et. al*, 1994) e em certas condições experimentais (relativamente elevadas concentrações de SCN^- e do anião cloreto) a redução do pico tiocianato- $\text{Cu}(\text{I})$ pode ocultar o pico de redissolução do chumbo. Assim, antes de se proceder às determinações analíticas propriamente ditas, estudou-se, então, o efeito da concentração do tiocianato no pico de Pb e de Cu usando o HMDE (a termo de comparação) e o TMFE produzido *in-situ*, pois é a técnica que se pretende optimizar para determinação de Cu e Pb em água do mar. Este estudo torna-se fundamental, pois normalmente o cobre está em excesso em relação ao chumbo nessas matrizes, daí o problema, pois o pico do chumbo ficaria mascarado.

¹⁷ O estudo efectuado por Mann e Deutscher, pressupõe que a reacção seja 100 % reversível na escala de tempo da voltametria diferencial de impulsos, isto é, para $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$. Neste trabalho usando a voltametria de onda quadrada e uma velocidade de varrimento, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, espera-se que o mesmo aconteça.

5.1.5.1. Determinação da estequiometria do complexo tiocianato-Cu

De forma a verificar se a espécie predominante de tiocianato-Cu que se forma é a espécie $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SCN})^0$ vai-se determinar a estequiometria do complexo tiocianato-Cu por aplicação da equação de Nernst utilizando o HMDE e o TMFE produzido *in-situ* a fim de provar se o comportamento é idêntico nos dois sistemas de eléctrodo.

A figura 5.16 mostra os voltamogramas ASV-SW do Cu em função da concentração de tiocianato, no intervalo de 0,025 a 0,5 mM, utilizando o HMDE, em solução de NaCl 0,5 M. A figura mostra bem que à medida que se aumenta a concentração de tiocianato há um deslocamento do pico tiocianato-Cu(I) para potenciais mais negativos. Para além disso, a $W_{1/2}$ destes picos permanece praticamente constante e, por isso poderá considerar-se que a cinética da reacção se mantém aproximadamente igual, podendo ser aplicada a equação de Nernst.

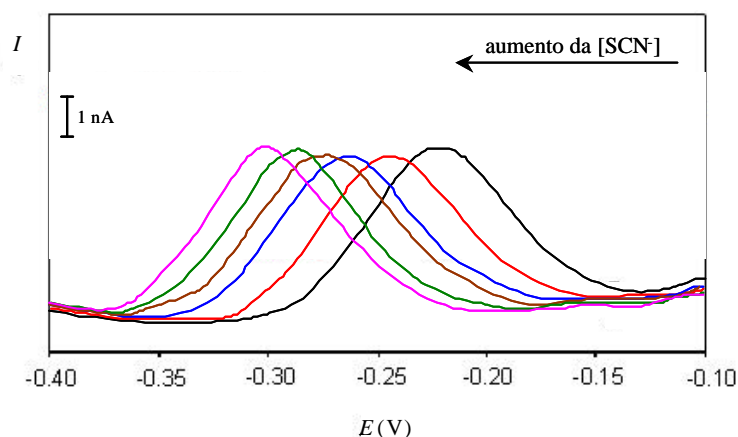


Fig. 5.16. Voltamogramas ASV-SW no HMDE de soluções $5,0 \times 10^{-8}$ M de Cu(II) em função da concentração de tiocianato ($\times 10^{-5}$ M): 2,53 (preto), 5,06 (vermelho), 10,1 (azul), 20,2 (castanho), 25,3 (verde) e 50,3 (rosa). Parâmetros SW: $f = 10$ Hz, $a = 25$ mV, potencial de degrau = 5 mV.

Na tabela 5.11 são apresentados os valores de E_p do cobre para cada uma das adições de ião tiocianato.

Tabela 5.11. Valores do potencial de pico do cobre, $E_p(\text{Cu})$, (concentração $5,0 \times 10^{-8}$ M) em função da concentração de ião tiocianato, em NaCl 0,5 M e a pH 3,4 ($N=2$). A determinação foi feita por ASV por impulsos (SWV) utilizando o HMDE; condições experimentais referidas na tabela 4.4.

[SCN ⁻] (M)	log ([SCN ⁻]) (M)	$E_p(\text{Cu})$ (V)
$2,53 \times 10^{-5}$	-4,597	-0,217
$5,06 \times 10^{-5}$	-4,296	-0,238
$1,01 \times 10^{-4}$	-3,995	-0,258
$2,02 \times 10^{-4}$	-3,694	-0,281
$2,53 \times 10^{-4}$	-3,598	-0,288
$5,03 \times 10^{-4}$	-3,298	-0,308

Fazendo a representação gráfica do potencial ao qual o pico do cobre se encontra, E_p , em função do logaritmo da concentração de tiocianato, log [SCN⁻] (ver figura 5.17), obtém-se os seguintes dados relativos à melhor recta: $m = -0,0705$; $b = -0,541$; $r = 0,9998$; $p < 0,05$.

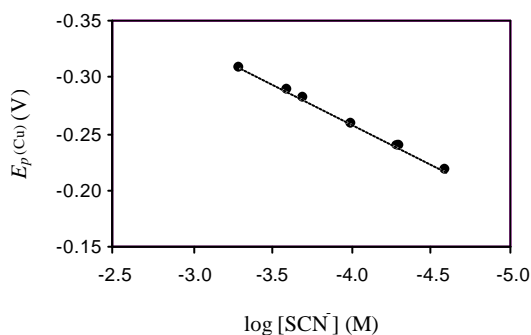


Fig. 5.17. Representação gráfica do potencial de pico do cobre, $E_p(\text{Cu})$, em função do logaritmo da concentração de tiocianato, log [SCN⁻]. Concentração de Cu: $5,0 \times 10^{-8}$ M. Determinação ASV- SWV utilizando o HMDE.

A partir do declive obtém-se x , que tem o valor de 1,2. Assim sendo, a estequiometria da equação (5.1) pode ser considerada de 1:1, formando-se o complexo

tiocianato-Cu(I). Estes resultados indicam a formação predominante da espécie de $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SCN})^0$ e estão de acordo com resultados apresentados por outros autores (Mann and Deutscher, 1976, Yokoi *et. al*, 1994).

Comprovada a espécie que se forma utilizando o HMDE, realizou-se o mesmo estudo com o TMFE produzido *in-situ*.

A figura 5.18 mostra os voltamogramas ASV-SW do Cu em função da concentração de tiocianato (*cf.* tabela 5.9) para a determinação da estequiometria tiocianato-Cu com o TMFE produzido *in-situ*. Mais uma vez, a figura mostra bem que à medida que se aumenta a concentração de tiocianato há um deslocamento do pico tiocianato-Cu(I) para potenciais mais negativos. Para além disso, à medida que a concentração de tiocianato aumenta verifica-se um alargamento dos picos, mas como esse aumento não é superior a 10 % poder-se-á considerar que a cinética da reacção não sofre grandes alterações podendo, deste modo, ser aplicada a equação de Nernst.

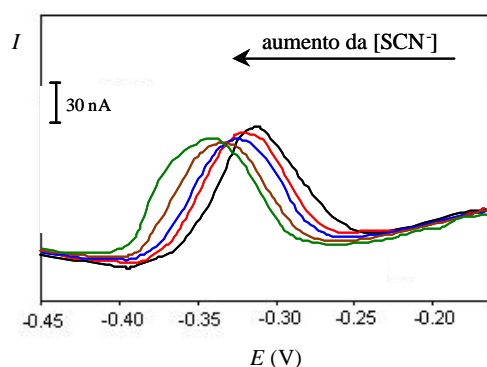


Fig. 5.18. Voltamogramas ASV-SW no TMFE de soluções $2,2 \times 10^{-8}$ M de Cu(II) em função da concentração de tiocianato ($\times 10^{-5}$ M): 2,07 (preto), 4,13 (vermelho), 5,16 (azul), 7,72 (castanho) e 1,04 (verde). Parâmetros SW: $f = 50$ Hz, $a = 25$ mV, potencial de degrau = 5 mV.

Na tabela 5.12 são apresentados os valores de E_p do cobre para cada uma das adições de tiocianato e respectivas concentrações utilizando o TMFE produzido *in-situ*.

Fazendo, do mesmo modo, a representação gráfica do potencial ao qual o pico do cobre se encontra, E_p , em função do logaritmo da concentração de tiocianato,

$\log [\text{SCN}^-]$ (ver figura 5.19), obtém-se os seguintes dados relativos à melhor recta:
 $m = -0,0534$; $b = -0,554$; $r = 0,9914$; $p < 0,05$.

Tabela 5.12. Valores do potencial de pico, E_p de Cu ($2,2 \times 10^{-8}$ M) em função da concentração de ião tiocianato, em NaCl 0,5 M e a pH 3,4 ($N=2$). A determinação foi feita por ASV por impulsos (SWV) utilizando filmes finos de mercúrio produzidos *in-situ*; condições experimentais referidas na tabela 4.4.

$[\text{SCN}^-]$ (M)	$\log ([\text{SCN}^-])$ (M)	E_p (V)
$2,07 \times 10^{-5}$	-4,683	-0,306
$4,13 \times 10^{-5}$	-4,382	-0,318
$5,16 \times 10^{-5}$	-4,286	-0,328
$7,72 \times 10^{-5}$	-4,109	-0,335
$1,04 \times 10^{-4}$	-3,984	-0,343

Conhecendo o declive da recta $E_p = f(\log [\text{SCN}^-])$ então α assume o valor 0,92, pelo que se conclui que a estequiometria da equação (5.1) é de 1:1, do mesmo modo que aconteceu para o HMDE.

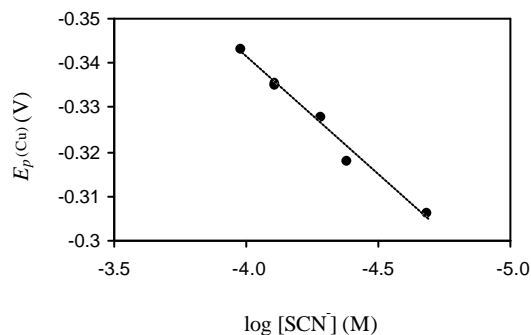


Fig. 5.19. Representação gráfica do potencial de pico do cobre, $E_{p(\text{Cu})}$, em função do logaritmo da concentração de tiocianato, $\log [\text{SCN}^-]$. Concentração de Cu: $2,2 \times 10^{-8}$ M. Determinação ASV- SWV utilizando o TMFE *in-situ*.

Formatted

É de salientar que o uso de filmes finos de mercúrio como eléctrodos de trabalho, em relação ao HMDE, conduziu a um desvio do sinal do cobre para potenciais mais negativos, como se constata pela análise dos valores apresentados nas tabelas 5.11 e 5.12. Possivelmente, este desvio de potencial é devido ao modo como o transporte de massa na redissolução é feito nos dois eléctrodos, em que para o HMDE este é controlado por difusão, enquanto que no TMFE este constitui um processo adsorptivo (camada fina), dado a reduzida espessura do filme de mercúrio.

Formatted

5.1.5.2. Efeito da concentração do tiocianato no pico de Cu e Pb

Como foi confirmado na secção anterior, o cobre acumulado nos eléctrodos de mercúrio, formado a partir de soluções de ião tiocianato em NaCl, é redissolvido para a solução na forma de complexo tiocianato-Cu(I). Se se pretender utilizar TMFE produzidos *in-situ* na presença de tiocianato para determinar vários metais em amostras estuarinas ou de elevada salinidade, ter-se-á que considerar o facto do pico relativo ao cobre, nessas condições, poder ocultar o pico de redissolução do Pb, que ocorre, normalmente, a cerca de -0,45 V e, ainda por cima, de um modo geral, a [Cu] é muito superior à [Pb]. Assim sendo, como os TMFE estudados e optimizados no presente trabalho são preparados em solução 5,0 mM em tiocianato de amónio (valor optimizado por Fisher e van den Berg (Fisher e van den Berg, 1999) para a determinação de Pb e de Cd com filmes de mercúrio produzidos *in-situ* e que foi adoptado nos estudos desta tese) torna-se indispensável, de acordo com os resultados acima descritos, avaliar se essa concentração de SCN^- torna possível a determinação simultânea de Cu e Pb ou se terá de ser re-optimizada.

Formatted

Medições preliminares numa solução mista de chumbo e cobre, usando o HMDE na presença de tiocianato 5 mM, mostram um único pico de redissolução, a -0,42 V (figura 5.20 A). Este pico aumentou tanto com nova adição de chumbo como de cobre à solução original. Contudo, soluções mistas de chumbo e cobre nas quais a concentração de tiocianato é progressivamente inferior a 5 mM originam voltamogramas nos quais ocorre uma separação gradual do pico de cobre (figura 5.20B) e, para concentrações de SCN^- abaixo de 0,5 mM, os dois picos encontram-se claramente resolvidos, como se pode ver na figura 5.20 C.

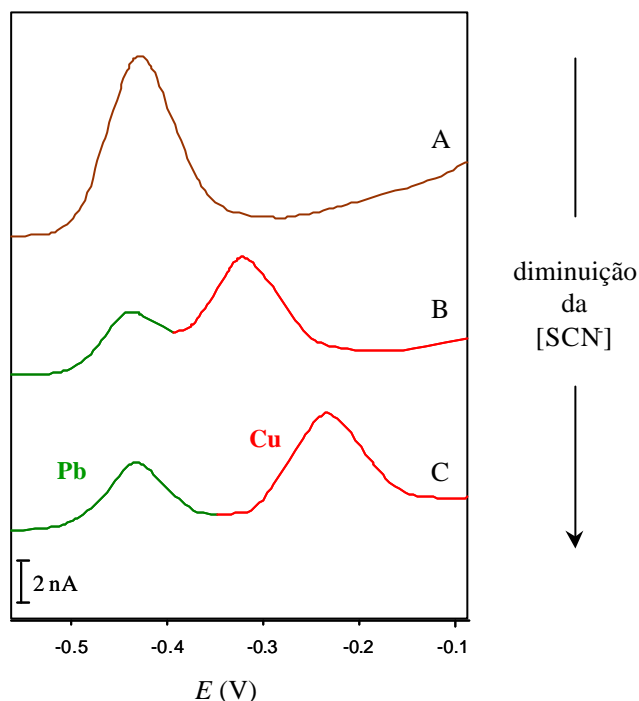


Fig. 5.20. Efeito da concentração de ião tiocianato no pico ASV-SW de redissolução do cobre ($5,0 \times 10^{-8}$ M) na presença de chumbo ($2,0 \times 10^{-8}$ M) usando o HMDE em solução de NaCl 0,5 M (contendo tampão de acetato de amónio, pH 4,0) (A) NH_4SCN 5 mM, (B) NH_4SCN 0,5 mM e (C) NH_4SCN 0,05 mM. Condições experimentais: tempo de deposição 60 s a -1,3 V, $f = 10$ Hz, $a = 25$ mV, potencial de degrau = 5 mV.

O pico que se encontra a potenciais menos negativos é o pico de cobre. O pico a potenciais mais negativos é o de chumbo, que começa a ser mascarado para concentrações de tiocianato superiores a 0,5 mM, devido ao deslocamento, mostrado na secção anterior, para potenciais mais negativos, que o pico de cobre sofre na presença de concentrações crescentes de tiocianato. É de salientar ainda, que a altura e o potencial do pico de chumbo não é significativamente alterado com a adição de tiocianato e que não foram observadas alterações no comportamento do sistema variando o pH no intervalo entre 4,0 e 5,6.

Assim, para que se possa usar o eléctrodo de filme de mercúrio produzido *in-situ* na presença de tiocianato, na determinação simultânea de cobre e de chumbo em amostras salinas, a concentração de ião tiocianato terá de ser re-avaliada de forma a

Formatted

permitir separar os picos de redissolução do cobre e do chumbo e, simultaneamente, assegurar uma boa reprodutibilidade do processo de formação/remoção do filme de mercúrio mantendo, obviamente, os padrões de qualidade analítica das determinações por ASV, conseguidos nas experiências das secções anteriores. Então, fizeram-se medições do valor da separação entre os dois picos, ΔE_p , para concentrações crescentes de tiocianato de 0 a 0,42 mM, tabela 5.13. O melhor valor da separação entre picos ocorre para concentrações de tiocianato abaixo de 0,08 mM, onde toma um valor superior a 124 mV. Nestas condições, a determinação da altura e posição dos dois sinais é feita de forma imediata pelo *software* utilizado. Acima de 0,5 mM de concentração de tiocianato, a separação entre os dois picos vai ficando cada vez menor até que acabam por convergir num só pico na zona de potencial do chumbo, tal como foi visto na figura 5.16 A.

Deleted: ¶

Tabela 5.13. Separação entre os picos de Cu e Pb, ΔE_p , num TMFE produzido *in-situ*, em função da concentração de tiocianato. Solução na célula voltamétrica: 0,5 M NaCl (pH 4,0) contendo Hg(II) 0,03 mM, cobre 22,0 nM e chumbo 15,0 nM. Tempo de deposição: 60 s a -1,3 V.

[SCN] (mM)	0	0,010	0,020	0,041	0,050	0,077	0,13	0,42
ΔE_p (mV)	175	173	154	146	139	124	89	40

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Considerando, ainda, que o ião tiocianato tem que estar em excesso relativamente ao ião mercúrio na solução da célula electroquímica (que se encontra a concentração de 0,03 mM), o melhor valor para a concentração de tiocianato foi escolhido como 0,05 mM (para o qual a separação dos picos foi de cerca de 140 mV).

De acordo com as novas condições propostas, fizeram-se dez determinações de cobre e de chumbo em simultâneo e os resultados obtidos para os dois picos foram de boa qualidade, como demonstrado na tabela 5.14.

Tabela 5.14. Valores de potencial de pico, E_p , para o Cu e para o Pb com respectivos RSD e valores de I_p ^a, para 10 determinações sucessivas por ASV, numa solução de NaCl 0,5 M (pH 4,0) com 15,0 nM em chumbo e 22,0 nM em cobre, com respectivos RSD.

Ião metálico	E_p (V)	RSD (%)	I_p (A)	RSD (%)
Cobre	-0,330	0,8	0,185	2,0
Chumbo	-0,469	0,3	0,217	0,5

^a concentração de Hg(II) 0,03 mM e de SCN⁻ 0,05 mM. Tempo de deposição 60 s, a -1,3 V.

Os valores de desvio padrão relativo de 10 determinações sucessivas de chumbo foram bastante baixos, *i.e.*, < 1,0%, indicando boa repetibilidade da formação/remoção do filme de mercúrio. Estes baixos valores de RSD estão de acordo com outros apresentados na secção 5.1.4.2 para o Pb usando eléctrodos de filme de mercúrio produzidos em meio de tiocianato (5,0 mM) e, mais uma vez, não há evidências de formação de linhas de base imperfeitas ou de degradação do filme após utilização. Curiosamente, os valores de RSD para o Cu foram superiores (embora sempre inferiores a 2%) demonstrando que as determinações de Cu são menos reprodutíveis que as de Pb. Isto poderá ter a ver com o equilíbrio de complexação Cu^I-SCN e também com o feito do Cl⁻ nesse equilíbrio, visto que o complexo Cu^I-Cl é bastante estável (Chow *et. al*, 1996) sendo o valor de $\log K$ 5,4 (Hogfeldt, 1983). Deste modo, a presente metodologia apresenta boa repetibilidade no que diz respeito a eléctrodos de filme fino de mercúrio e aplicável com sucesso na determinação simultânea de Cu e de Pb em NaCl.

5.1.5.3. Validação do método TMFE *in-situ* para a determinação simultânea de Cu e Pb em água do mar

A validade da metodologia otimizada para determinação de cobre e de chumbo foi testada analisando uma amostra de água do mar, NASS-5 (National Research Council, Canada) utilizando o método de adição de padrão e as condições apresentadas na tabela 4.4. Esta amostra de água foi usada sem nenhum pré-tratamento.

A figura 5.21(a) mostra a resposta ASV para o cobre e para o chumbo usando o TMFE preparado *in-situ* e a concentração de SCN^- otimizada, 0,05 mM, com 5 minutos de tempo de deposição.

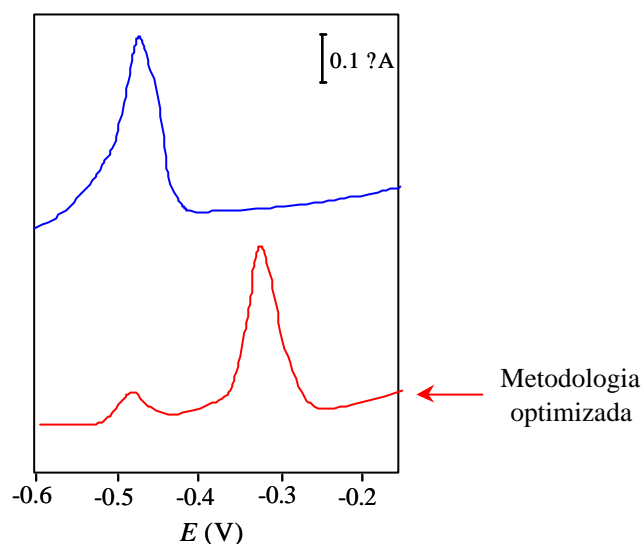


Fig. 5.21. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada para o chumbo e para o cobre em água do mar certificada (NASS-5) usando o TMFE *in-situ* em meio de tiocianato, contendo tampão de acetato de amónio (pH 4,0), Hg(II) 0,03 mM e tiocianato: concentração otimizada, 0,05 mM (vermelho) e 5,0 mM (azul). O tempo de deposição foi de 300 s a -0,8V, $f = 50$ Hz, $a = 25$ mV.

A figura anterior mostra a boa resolução dos sinais de Cu e de Pb nas condições optimizadas. Então, no sentido de se confirmar que a concentração de tiocianato em solução não pode ser a proposta por Fischer (e utilizada no presente trabalho nas secções precedentes), pelo menos quando se pretende determinar simultaneamente cobre e chumbo, fez-se, ainda, uma adição de tiocianato tal que a concentração na amostra de água NASS-5 ficasse 5 mM (figura 5.21(b)). Mais uma vez, confirmou-se a sobreposição dos dois picos, *i.e.*, o deslocamento do pico de Cu com um consequente aumento da altura do pico a potenciais mais negativos, provando-se, deste modo, a impossibilidade da determinação analítica nas condições propostas por Fischer.

A tabela 5.15 mostra os dados relativos às três rectas utilizadas para determinar a concentração de Cu na NASS-5.

Tabela 5.15. Resultados de calibração relativos à determinação de Cu numa amostra de NASS-5, pelo método de adição de padrão, para três réplicas da mesma amostra.

Réplica	m (A M ⁻¹)	b (nA)	r $N= 3$	[Cu] _{NASS-5} ? S_{XE}^a (nM)
1	77,37	340,43	0,9994	4,4 ? 0,45
2	74,41	347,62	0,9971	4,7 ? 0,34
3	78,54	345,75	0,9977	4,4 ? 0,29

^adeterminado segundo Miller e Miller (Miller and Miller, 2000). A definição deste parâmetro encontra-se no anexo I.

A concentração média de cobre na amostra NASS-5 foi 4,5 ? 0,17 nM ($N= 3$). Para avaliar se haviam diferenças significativas entre o valor obtido com o valor certificado, 4,7 ? 0,72 nM, aplicou-se o teste t de *Student* ($? ? 0,05$; bilateral) (Miller and Miller, 2000) à concentração de Cu obtida no material de referência e à do valor certificado, verificando-se que os valores não eram significativamente diferentes, com um grau de confiança de 95%.

O chumbo foi também quantificado. A figura 5.22 mostra voltamogramas ASV-SW, usando o TMFE preparado *in-situ* na presença de 0,05 mM de tiocianato, da amostra de NASS-5 e das adições de padrão de Cu e Pb.

A tabela 5.16 mostra os dados relativos às três rectas utilizadas para determinar a concentração de Pb na NASS-5. Obteve-se o valor de 0,54 ? 0,01 nM ($N= 3$) para concentração de Pb na NASS-5, que é cerca de 13 vezes o valor certificado, 0,04 nM. Apesar de um grande esforço, tanto ao nível da purificação de reagentes como dos cuidados em termos de manuseamento da amostra e de lavagem adequada do material de laboratório, os níveis de chumbo nos brancos no laboratório não conseguiram baixar de modo a permitir análises ao nível dos 10⁻¹¹ M.

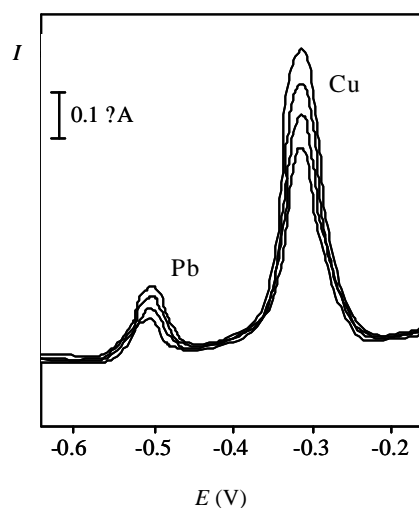


Fig. 5.22. Voltamogramas ASV de onda quadrada de uma amostra de água do mar, NASS-5, usando o TMFE preparado *in-situ* na presença de 0,05 mM de tiocianato. As curvas correspondem à amostra e a três adições de padrão (0,50, 1,00 e 1,50 nM para o Pb e 1,00, 2,00 e 3,00 nM para o Cu). Outras condições experimentais iguais às da fig. 5.18.

Tabela 5.16. Resultados de calibração relativos à determinação de Pb numa amostra de NASS-5, pelo método de adição de padrão, para três réplicas.

Réplica	m (A M ⁻¹)	b (nA)	r $N=3$	$[\text{Pb}]_{\text{NASS-5}} \pm S_{\text{XE}}^a$ (nM)
1	98,55	52,23	0,9999	0,53 \pm 0,05
2	96,02	51,76	0,9999	0,54 \pm 0,03
3	94,40	51,92	0,9998	0,55 \pm 0,04

^adeterminado segundo Miller e Miller (Miller and Miller, 2000)

Seria, certamente, necessário um laboratório de ar limpo. Mesmo assim, os resultados mostram que se consegue obter uma total discriminação de ambos os picos de Pb e de Cu, a níveis vestigiais, o que permitirá aplicar a presente metodologia a determinações em águas marinhas e matrizes semelhantes.

Pode, então, concluir-se que a metodologia re-otimizada usando o eléctrodo de filme fino de mercúrio preparado *in-situ* em solução com 0,05 mM de tiocianato de

amónio pode ser aplicada com sucesso na determinação simultânea de Cu e Pb em água do mar.

5.2. Produção *ex-situ* de filmes finos de mercúrio

Ao longo da secção 5.1 mostrou-se que os filmes finos de mercúrio produzidos *in-situ* em meio de tiocianato aparentam ser homogéneos, estáveis e reprodutíveis. Na presente secção pretendeu-se experimentar esses filmes finos com espessuras na ordem dos nanómetros em determinações sucessivas, ou seja, produzi-los *ex-situ* em relação à amostra. Normalmente, para se usar a abordagem *ex-situ* usam-se filmes de mercúrio espessos, da ordem dos vários microns (ver secção 2.1), para que desse modo se possam fazer várias determinações sem que o filme se deteriore ou se torne mecanicamente instável. Assim sendo, foram preparados filmes finos, na presença de ião tiocianato usando as condições apresentadas na secção 4.4.1, mas na abordagem *ex-situ* e foram testadas a sua durabilidade, estabilidade mecânica e respostas analíticas na determinação ASV do Pb. Note-se, que não se usou a concentração de tiocianato otimizada para a determinação simultânea *in-situ* de Pb e Cu, mas a concentração de tiocianato otimizada para a determinação de Pb *in-situ*, para que se possam realizar estudos comparativos.

Deleted:

Iniciou-se o estudo comparando as respostas analíticas, em tampão de acetato de amónio, dos eléctrodos de filme fino de mercúrio formados *ex-situ* (note-se, que o potencial final de cada varrimento, E_f foi de -0,15 V de forma a evitar que o mercúrio do filme se oxide) com os eléctrodos de filme de mercúrio formados *in-situ*, ambos preparados em soluções de tiocianato 5,0 mM e de Hg(II) 0,03 mM (confrontar com a secção 4.4.1.2B e tabela 4.4). O valor médio de $I_{p(Pb)}$ para dez medições consecutivas (concentração de Pb $3,00 \times 10^{-8}$ M) foi 0,89 nA (RSD = 0,7 %) e 0,66 nA (RSD = 0,9 %), respectivamente para os filmes *ex-situ* e *in-situ*. Note-se que, os valores de $I_{p(Pb)}$ foram obtidos, para ambas as metodologias, usando filmes finos de mercúrio com valores de Q_{Hg} idênticos (≈ 65 nC). A aplicação do teste t de Student ($\alpha = 0,05$; bilateral) (Miller and Miller, 2000) mostra que os valores são significativamente diferentes, indicando que o método TMFE *ex-situ* é mais sensível e mais preciso que o

Formatted

método TMFE *in-situ*. Este aumento de sensibilidade poderá ter a ver com o facto de, com os filmes *ex-situ*, se usar sempre o mesmo filme de mercúrio, enquanto que com os filmes *in-situ* em cada análise usa-se um novo eléctrodo. Deste modo, poderá sempre haver algumas variações nos resultados obtidos, no que diz respeito à repetibilidade.

Em segundo lugar, verificou-se a repetibilidade das determinações ASV de Pb no mesmo filme fino de mercúrio produzido *ex-situ*, fazendo 30 determinações ASV-SW consecutivas de Pb numa solução padrão de Pb $3,00 \times 10^{-8}$ M. O valor médio de corrente de pico de Pb foi de 0,86 nA, RSD = 4,4 %. O valor de RSD obtido é superior ao valor normalmente obtido para dez determinações ($\approx 1\%$), mas considerando que se fizeram 30 determinações seguidas, então não se poderá considerar um desvio assim tão grande nas medições dos valores de $I_{p(Pb)}$. Como se pode ver na tabela 5.17 não houve uma tendência crescente ou decrescente dos valores obtidos e consequentemente não houve necessidade de desprezar alguns valores, como outros autores (Batley and Florence, 1974) fizeram para o Cd. Este aspecto é indicativo de que este tipo de eléctrodos não sofre de efeitos de memória e que o eléctrodo não foi deteriorado podendo por isso o mesmo filme ser usado consecutivamente em várias determinações. Embora não se tenha testado a determinação de Cu, convém notar que nas presentes condições experimentais, o pico de redissolução do mercúrio ocorre a potenciais positivos ($> +0,20$ V) e desse modo não haverá nenhum efeito na linha de base para a determinação de cobre.

Tabela 5.17. Valores ASV-SW^a obtidos para 30 determinações de Pb ($3,00 \times 10^{-8}$ M) seguidas, pH 3,4, usando o TMFE produzido *ex-situ*.

$I_{p(Pb)}$ (nA)		
0,873	0,895	0,852
0,893	0,764	0,776
0,885	0,820	0,811
0,864	0,885	0,870
0,874	0,776	0,891
0,887	0,881	0,884
0,880	0,873	0,868
0,876	0,846	0,800
0,877	0,875	0,846
0,890	0,830	0,880

^a concentração de Hg(II) 0,03 mM e de SCN⁻ 5 mM. Tempo de deposição 60 s, a -1,3 V.

De forma a verificar se os filmes finos de mercúrio produzidos *ex-situ* são estáveis em NaCl, visto que as amostras reais serão salinas (em princípio não se adicionará tampão acetato caso se pretenda fazer leituras de quantidades lábeis, de forma a evitar a adição de reagentes, pois estes podem interferir nos equilíbrios químicos), fizeram-se 10 determinações ASV-SW consecutivas de Pb numa solução padrão de Pb $3,00 \times 10^{-8}$ M ASV em NaCl 0,5 M. O valor médio de corrente de pico de Pb foi de 0,90 nA, RSD = 1,0 %. Mais uma vez, não houve uma tendência crescente ou decrescente dos valores obtidos, como se pode ver na tabela 5.18. Por outro lado, os resultados obtidos não aparentam sofrer efeitos das diferentes matrizes.

Formatted

Tabela 5.18. Valores ASV-SW obtidos para 10 determinações de Pb ($3,00 \times 10^{-8}$ M) seguidas, em NaCl 0,5 M, usando o TMFE produzido *ex-situ*.

$I_{p(Pb)}$ (nA)	
0,903	0,907
0,910	0,885
0,895	0,890
0,891	0,887
0,890	0,905

^a concentração de Hg(II) 0,03 mM e de SCN⁻ 5 mM. Tempo de deposição 60 s, a -1,3 V.

Por esta e outras razões mencionadas anteriormente, considera-se que os presentes filmes finos de mercúrio formados *ex-situ* na presença do tiocianato são bastante estáveis em tampão de acetato de amónio e também em NaCl 0,5 M, possibilitando a determinação de metais pesados em amostras reais. Assim, os eléctrodos de filme fino de mercúrio formados *ex-situ* em meio de tiocianato (5,0 mM) foram aplicados em medições de Cu e Pb numa amostra de água do mar, acidificada a pH 2. A determinação analítica desses metais encontra-se na secção 8.1, mas pode-se, desde já, adiantar que os eléctrodos foram aplicados com sucesso na determinação ASV de Cu e Pb em água do mar obtendo-se um limite de detecção de $6,4 \times 10^{-11}$ M para o chumbo e de $2,2 \times 10^{-10}$ M para o cobre para um tempo de deposição de 5 minutos e os valores de RSD foram inferiores a 1,2%.

Contudo, e inerente ao facto destes filmes de mercúrio produzidos *ex-situ* serem finos, não devem ser colocadas de lado todas as dificuldades que existem em manuseá-los. Como são bastante finos, deve-se ter o máximo cuidado na lavagem do eléctrodo que contém o filme depositado, na sua transferência entre as várias soluções de análise, e com a velocidade de agitação utilizada que deve ser pouco vigorosa de modo a não proporcionar o aparecimento de bolhas e por acção mecânica não degradar o filme. Mais ainda, uma forma de facilitar o manuseamento deste tipo de eléctrodos produzidos *ex-situ* será através da modificação química dos eléctrodos com polímeros iónicos, como veremos nos capítulos seguintes.

5.3. Apontamentos finais

Considerando os resultados apresentados nas secções anteriores, pode-se constatar que se podem preparar eléctrodos finos de mercúrio (cerca de 2 nm de espessura), homogéneos e de boa reprodutibilidade e repetibilidade por deposição electrolítica *in-situ* a partir de soluções de Hg(II) em meio ácido tamponizado (pH entre 3 e 5,5), na presença de ião tiocianato (5 mM), usando como substrato eléctrodos de carbono vítreo polidos manualmente, moderadamente rugosos (? 10% de rugosidade) e activados electroquimicamente. Com o procedimento de limpeza/remoção do filme efectuado antes de cada leitura, a + 0,6 V durante 15 a 30 s, garante-se que todo o mercúrio é removido da superfície do GC.

No que diz respeito às características do filme fino de mercúrio, os melhores resultados foram obtidos a valores de pH moderados e com concentrações de mercúrio relativamente baixas (*i.e.*, pH 3,4 e concentração de Hg(II) 0,03 mM), para depósitos produzidos a potenciais de deposição bastante negativos (-1,3 a -1,5 V) e tempos de deposição relativamente curtos (60 s). Considerando também os resultados ASV para o Pb(II), estabelecido um equilíbrio entre repetibilidade e sensibilidade, chegou-se à conclusão que se deve utilizar, para determinações ASV-SW de chumbo, E_{dep} de -1,3 V, t_{dep} de 60 s e pH de 3,4 (ver anexo II).

No entanto, se o objectivo das determinações analíticas for, não só a determinação de chumbo, como também a de cobre, então, como vimos ao longo desta

Formatted

secção, não se pode utilizar a concentração de tiocianato de 5,0 mM, mas sim a concentração re-otimizada de 0,05 mM para que, deste modo se possa determinar com sucesso estes dois metais, em simultâneo, em água do mar sem que o pico de cobre mascare o de chumbo (ver anexo II). Este novo método foi validado por determinação de cobre e de chumbo em água do mar certificada, NASS-5.

Por outro lado, no presente trabalho, foram preparados, pela primeira vez, filmes finos de mercúrio produzidos *ex-situ* na presença do tiocianato (ver anexo I), os quais provaram ser bastante estáveis e com boa repetibilidade, não só em tampão de acetato de amónio como, também, em NaCl 0,5 M, possibilitando a determinação de metais pesados em amostras de águas salinas naturais.

5.4. Referências

Batley, G. E., Florence, T. M., *An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry*, J. Electroanal. Chem., 55 (1974) 23

Brainina, K. Z., Malakhova, N. A., Stojko, N.Y., *Stripping voltammetry in environmental and food analysis*, Fresenius J. Anal. Chem., 368 (2000) 307

Brainina, K. Z., Vilchinskaya, E. A., Khanina, R. M., *Influence of the redox potential of the medium on stripping voltammetric measurements results*, Analyst, 115 (1990) 1301

Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., *Electroanalysis*, Oxford Science Publications, New York, 1998, Cap. 4

Carapuça, H. M. C. S., *Aplicação da voltametria de onda quadrada no estudo da reacção de oxidação do ácido úrico no eléctrodo de carbono vítreo*, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Provas, 1993

Chow, C. W. K., Kolev, S. D., Davey, D. E., Mulcahy, *Determination of copper in natural waters by batch and oscillating flow injection stripping potentiometry*, Anal. Chim. Acta, 330 (1996) 79

Diederich, H.-J., Meyer, S., Scholz, F., *Automatic adsorptive stripping voltammetry at thin-mercury film electrodes (TMFE)*, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 670

Engstrom, R. C., Strasser, V. A., *Characterization of electrochemically pre-treated glassy carbon electrodes*, Anal. Chem., 56 (1984) 136

Fagan, D. T., Hu, I. -F., Kuwana, T., *Vacuum heat treatment for activation of glassy carbon electrodes*, Anal. Chem., 57 (1985) 2759

Formatted

Fischer, E., van den Berg, C. M. G., *Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate*, Anal. Chim. Acta, 385 (1999) 273

Florence, T. M., *Comparison of linear scan and differential pulse anodic stripping voltammetry at a thin mercury film glassy carbon electrode*, Anal. Chim. Acta, 119 (1980) 217

Florence, T. M., *Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated in situ*, J. Electroanal. Chem., 27 (1970) 273

Frenzel, W., *Mercury films on glassy carbon support: attributes and problems*, Anal. Chim. Acta, 273 (1993) 123

Hogfeldt, E., *Stability constants of metal-ion complexes*, Part A: Inorganic ligands, IUPAC Chemical Data Series, Vol. 21, Pergamon Press, England, 1983, Pág. 92, 206

Kamau, G. N., *Surface preparation of glassy carbon electrodes*, Anal. Chim. Acta, 207 (1988) 1

Laser, D., Ariel, M., *The anodic behavior of glassy carbon in acid solution. A spectroelectrochemical study*, J. Electroanal. Chem., 52 (1974) 291

Lovric, M., *Influence of anion-induced adsorption on D.C. Polarography of metal ions*, Anal. Chim. Acta, 218 (1989) 7

Formatted

Mann, A. W., Deutscher, R. L., *Determination of copper by anodic-stripping pulse voltammetry in thiocyanate media*, Analyst, 101 (1976) 652

Mart, L., Nurnberg, H. W., Valenta, P., *Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters*, Fresenius J. Anal. Chem., 300 (1980) 350

Martell, A. E. and Smith, R. M., *Critical Stability Constants* First suppl., Vol. 5, Plenum Press, New York, 1982, Pág. 401

Miller, J. N. and Miller, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow Essex, England, 2000, Cap. 3

Nolan, M. A., Kounaves, S. P., *Effects of chloride ion concentration on mercury (I) chloride formation during ex situ and in situ mercury deposition with selected electrode substrates and electrolytes*, Anal. Chem., 71 (1999) 1176

Nurnberg, H. W., Valenta, P., Mart, L., Raspor B. and Sipas L., *Application of polarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry. II. The polarographic approach to the determination and speciation of toxic metals in the marine environment*, Fresenius J. Anal. Chem., 282 (1976) 357.

Perone, S. P., Kretlow, W. J., *Anodic stripping voltammetry of mercury (II) at the graphite electrode*, Anal. Chem., 37 (1973) 127

Formatted

Sahlin, E., Jagner, D., Ratana-Ohpas, R., *Mercury nucleation on glassy carbon electrodes*, Anal. Chim. Acta, 346 (1997) 157

Stuliková, M., *The deposition and stripping of mercury on a glassy carbon rotating disk electrode*, J. Electroanal. Chem., 48 (1973) 33-45

Stuliková, M., Vydra, F., *Voltammetry at disk electrodes and its analytical application. Part II: The use of the second harmonic alternating current technique for stripping analysis at rotating disk electrodes*, J. Electroanal. Chem., 42 (1973) 127

Tercier, M.-L., Parthasarathy, N., Buffle, J., *Reproducible, reliable and rugged mercury-plated Ir-based microelectrode for in-situ measurements in natural waters*, Electroanal., 7 (1995) 55

Thornton, D. C., Corby, K. T., Spendel, V. A., Jordan, J., Robbat, A. Jr., Rutstrom, D. J., Gross, M. and Ritzler, G., *Pretreatment and validation procedure for glassy carbon voltammetric indicator electrodes*, Anal. Chem., 57 (1985) 150

Formatted

van der Linden, W. E., Dieker, J. W., *Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry*, Anal. Chim. Acta, 119 (1980) 1

Wang, J., Greene, B., *Reliability of background current subtraction in anodic stripping voltammetry at mercury film electrodes*, Anal. Chim. Acta, 144 (1982) 137

Wang, J., Tuzhi, P. and Zadeii, J., *Evaluation of differential-pulse anodic stripping voltammetry at mercury-coated carbon fiber electrodes. Comparasion to analogous measurements at rotating disk electrodes*, Anal. Chem., 59 (1987) 2119

Formatted

Wojciechowski, M., Balcerzak, J., *Square-wave anodic stripping voltammetry at glassy-carbon-based thin mercury film electrodes in solutions containing dissolved oxygen*, Anal. Chem., 62 (1990) 1325

Wojciechowski, M., Balcerzak, J., *Square-wave anodic stripping voltammetry of lead and cadmium at cylindrical graphite fiber microelectrodes with in situ plated mercury films*, Anal. Chim. Acta, 249 (1991) 433

Wu, H. P., *Nature and stability of mercury thin films on glassy carbon electrodes under fast-scan anodic stripping voltammetry*, Anal. Chem., 66 (1994) 3151

Wu, H. P., *Dynamics and performance of fast linear scan anodic stripping voltammetry of Cd, Pb, and Cu using in situ generated ultrathin mercury films*, Anal. Chem., 68 (1996) 1639

Yokoi, K., Todo, M., Koide, T., *Cathodic stripping voltammetry for the detection of copper with thiocyanate ion in acidic solution*, J. Electroanal. Chem., 367 (1994) 247

Formatted

6. Eléctrodos de filme fino de mercúrio (TMFE) quimicamente modificados com poli(4-estirenosulfonado de sódio) (PSS)

Formatted

Formatted

A necessidade de eliminar interferências nos eléctrodos de trabalho, nomeadamente nos de mercúrio, causadas principalmente pela presença de tensioactivos nas amostras, levou ao desenvolvimento dos eléctrodos quimicamente modificados. Estes eléctrodos tornaram-se, desse modo, um suporte fundamental das determinações ASV de metais pesados em amostras reais complexas.

Ao longo deste capítulo serão usados novos eléctrodos de filme fino de mercúrio, produzidos *ex-situ*, quimicamente modificados com o polímero aniónico poli(4-estirenosulfonado de sódio), designados como PSS-TMFE. Nas várias secções deste capítulo pretende-se demonstrar as potencialidades deste tipo de eléctrodos, utilizados, pela primeira vez, para a determinação de metais pesados, por comparação com os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais. Nesses estudos são avaliadas, a sensibilidade a metais pesados, a reprodutibilidade e a repetibilidade das medições analíticas e da formação dos revestimentos de PSS, bem como a estabilidade mecânica, a capacidade anti-bloqueio e a capacidade de acumulação de metais pesados. Adicionalmente, será estudada a selectividade dos revestimentos de PSS em carbono vítreo devida à exclusão por tamanho molecular e/ou por interacções electrostáticas. Estes estudos serão acompanhados por uma caracterização morfológica dos revestimentos de PSS utilizados, com apresentação de fotografias de microscopia electrónica e óptica. Será, ainda, feita uma comparação com os eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com Nafion, o polímero aniónico mais usado na modificação de eléctrodos de filme de mercúrio para determinações ASV.

6.1. Formação do filme fino de mercúrio através do revestimento com PSS

O filme fino de mercúrio foi preparado *ex-situ* de acordo com as condições apresentadas na secção 4.4.1, por electrodeposição através do revestimento polimérico

de PSS (concentração mássica superficial do depósito¹⁷ de PSS: $4,8 \mu\text{g mm}^{-2}$, eléctrodo de carbono vítreo com uma área superficial electroquimicamente activa de $6,42 \text{ mm}^2$ - ver tabela 4.6). A figura 6.1 mostra uma representação esquemática de um eléctrodo de filme fino de mercúrio (TMFE) modificado com o PSS, em suporte de carbono vítreo. Note-se que na figura não estão representados os contra-catiões (Na^+) do PSS, que, obviamente, serão substituídos por catiões Hg^{2+} aquando da sua difusão pelo polieletrólito (mecanismo de troca iónica).



Fig. 6.1. Esquema de um eléctrodo de filme fino de mercúrio modificado com PSS em suporte de carbono vítreo. μ representa o $\text{Hg}(\text{II})$.

Para estes filmes finos de mercúrio obteve-se uma quantidade média de densidade de carga de mercúrio de $4,86 \mu\text{C mm}^{-2}$ para o TMFE não modificado e de $7,36 \mu\text{C mm}^{-2}$ para os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com PSS, como mostra a tabela 6.1. Os resultados indicam que a quantidade de mercúrio depositada através do revestimento de PSS é quase o dobro da quantidade de mercúrio depositada nos eléctrodos convencionais. Al

Além disso, observando os valores de RSD obtidos, a reprodutibilidade dos resultados com o PSS-TMFE é, também, bastante melhorado. Pode-se, então, desde já sugerir que o PSS facilita, de algum modo, a formação dos filmes finos de mercúrio.

A espessura dos presente filmes de mercúrio foi também calculada (assumindo, tal como na secção 5.1.3.2, o raio atómico do Hg como sendo $1,44 \text{ \AA}$ (Stulikova, 1973)). A estes filmes de mercúrio corresponde uma espessura de filme

¹⁷ Esta concentração corresponde ao designado de “mass loading” em inglês. Se o “loading” for relativo ao número de moles, então designar-se-á de *concentração molar superficial do filme*

inferior a 1 nm podendo, deste modo, serem considerados como filmes finos. Então, estão a ser utilizados filmes finos de mercúrio produzidos com a abordagem *ex-situ*.

Tabela 6.1. Caracterização dos filmes finos de mercúrio modificados com PSS e comparação com os filmes finos de mercúrio convencionais. Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V.

Eléctrodo	Q_{Hg}^a (μC)	RSD (%)	q_{Hg} ($\mu C\ mm^{-2}$)
TMFE	31,23	7,6	4,87
PSS-TMFE	47,24	3,4	7,36

^a 5 réplicas de medições voltamétricas de carga do pico de redissolução do mercúrio, obtidas por LSV a 250 mV s⁻¹

Deleted: ¶

Deleted: ¶

Deleted: ¶

Formatted

A figura 6.2 apresenta uma fotografia óptica de um PSS-TMFE produzido de acordo com as condições descritas anteriormente (4,8 $\mu g\ mm^{-2}$ de PSS e q_{Hg} 7,36 $\mu C\ mm^{-2}$). Como se pode observar, formaram-se pequenas gotas de mercúrio na superfície do eléctrodo de carbono vítreo, por baixo do filme de PSS, que parece uma estrutura transparente e bastante aberta.

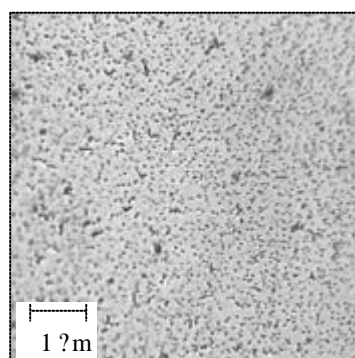


Fig. 6.2 Microscopia óptica (500x) de um filme fino de mercúrio (q_{Hg} : 7,36 $\mu C\ mm^{-2}$) depositado num eléctrodo de carbono vítreo (GCE_I) revestido com PSS (concentração mássica superficial do depósito: 4,8 $\mu g\ mm^{-2}$).

6.2. Estabilidade mecânica dos eléctrodos TMFE modificados com PSS

A boa integridade dum filme fino de mercúrio produzido *ex-situ*, ou seja, a sua estabilidade física e mecânica é fundamental para um bom desempenho analítico. A colocação de um filme polimérico protector do TMFE poderá resolver ou, pelo menos, minimizar as dificuldades reais com que se depara um investigador ao manusear este tipo de eléctrodos, melhorando, nomeadamente, a estabilidade do próprio filme de mercúrio.

De forma a comprovar a elevada estabilidade dos eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS (PSS-TMFE) e do próprio filme de PSS foram realizadas experiências em que se determinou o pico ASV de onda quadrada do chumbo, $I_{p(Pb)}$ (note-se, mais uma vez, que o chumbo é o metal modelo usado ao longo do presente trabalho), usando as condições experimentais descritas na secção 4.4.4.2.

Usando o mesmo PSS-TMFE e o mesmo TMFE (para comparação) realizaram-se dez leituras consecutivas de $I_{p(Pb)}$ usando a mesma solução teste de chumbo. A figura 6.3 mostra dois voltamogramas ASV-SW para o chumbo (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos com o PSS-TMFE e com o TMFE convencional.

Formatted

Os resultados obtidos mostraram que os eléctrodos PSS-TMFE têm uma elevada estabilidade mecânica porque se obteve um valor de desvio padrão relativo (RSD) de 0,8%. Este resultado significa que o mesmo eléctrodo pode ser usado em muitas medições sem que haja uma aparente degradação da integridade do filme de mercúrio, nem das características do revestimento de PSS. Contrariamente, com os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais o valor de RSD obtido em experiências idênticas foi de 4,7% o que prova que, neste caso, se deve ter um cuidado extremo no uso e na troca do eléctrodo entre as soluções teste, pois muitas vezes até provoca a destruição do filme ou até a sua oxidação.

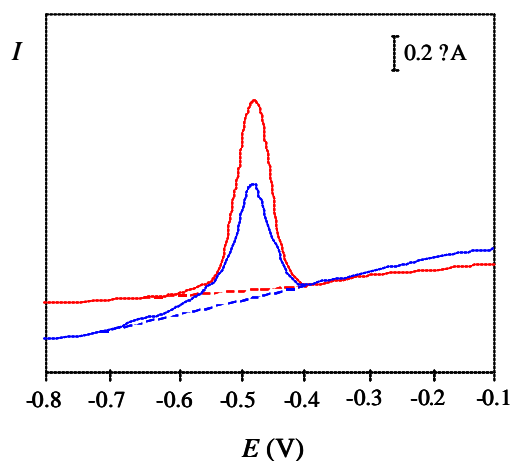


Fig. 6.3. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) obtidos (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) com eléctrodos *ex-situ* de filme fino de mercúrio, com (vermelho) e sem (azul) revestimento de PSS e representação das respectivas linhas de base. Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V. Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW, $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹. Concentração mássica superficial do depósito de PSS: 4,8 μg mm⁻². Revestimentos de PSS no GCE₁.

Formatted

Da análise dos voltamogramas verifica-se que, para ambos os eléctrodos, os valores de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) são aproximadamente iguais, ou seja, cerca de -0,46 V e 60 mV, respectivamente, o que indica que a membrana de PSS não coloca restrições à passagem do ião chumbo(II). Em relação às linhas de base, representadas a tracejado na figura 6.3, nota-se que a linha de base para a metodologia PSS-TMFE é bastante mais perfeita do que a obtida com o TMFE convencional. Além disso, o mesmo PSS-TMFE pode ser usado em pelo menos 40 experiências de ASV consecutivas, pois apenas há uma pequena variação do sinal analítico (RSD inferior a 5 %) e não há qualquer tendência crescente ou decrescente dos valores (ver tabela 6.2).

Formatted

Formatted

Tabela 6.2. Valores ASV-SW obtidos para 40 determinações de Pb ($6,00 \times 10^{-8}$ M) seguidas, na mesma solução teste, usando o PSS-TMFE produzido *ex-situ*.

$I_{p(Pb)}$ (A)			
1,010	1,126	1,123	1,036
1,132	1,134	1,003	1,008
0,998	1,025	1,012	0,999
1,003	1,099	1,043	1,067
1,056	0,991	1,056	1,123
1,015	1,006	1,005	1,144
1,034	1,000	1,031	1,098
1,055	0,997	0,998	1,077
0,994	0,997	1,005	1,089
1,102	1,013	1,087	1,020

A durabilidade destes eléctrodos foi também testada usando o mesmo PSS-TMFE durante 5 dias consecutivos. As leituras foram feitas no início do dia e, de seguida, o eléctrodo foi guardado numa solução de NaCl 0,01 M até ao dia seguinte. Ao longo deste estudo não se observou uma variação relevante do sinal analítico, pois ao quinto dia obteve-se um decréscimo de 8 % em relação aos valores obtidos no 1º dia e os valores de RSD foram sempre inferiores a 3,3 % como se pode constatar na tabela 6.3.

Tabela 6.3. Valores médios^a de $I_{p(Pb)}$ ($6,00 \times 10^{-8}$ M) por ASV-SW e respectivos valores de RSD obtidos para 5 dias seguidos, usando o PSS-TMFE produzido *ex-situ*.

DIA	1	2	3	4	5
$I_{p(Pb)}$ (A)	1,003	0,979	0,969	0,948	0,925
RSD (%)	0,81	1,0	1,3	2,0	3,3

^a 10 réplicas

Formatted

Formatted

A estabilidade dos eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS foi também testada fazendo determinações ASV-SW em soluções teste de igual concentração de chumbo ($6,00 \times 10^{-8}$ M), mas com valores de pH num intervalo bastante alargado (1-8). Como se verifica na tabela 6.4, apesar dos valores de $I_{p(Pb)}$ crescerem um pouco com o aumento do valor de pH e dos valores de RSD diminuir ligeiramente, não se observaram evidências de alguma degradação da camada de PSS ou do filme fino de mercúrio.

Tabela 6.4. Valores médios^a de $I_{p(Pb)}$ ($6,00 \times 10^{-8}$ M) por ASV-SW obtidos para 5 valores de pH diferentes na solução de análise e respectivos valores de RSD, usando o PSS-TMFE produzido *ex-situ*.

pH	0,9	3,1	6,9	5,1	7,9
$I_{p(Pb)}$ (? A)	0,998	0,994	1,004	1,002	1,001
RSD (%)	1,0	1,1	0,85	0,90	0,94

^a 10 réplicas

Todas as experiências apresentadas ao longo desta secção provam a boa estabilidade física e mecânica dos filmes de PSS, adsorvidos na superfície do GC e do filme fino de mercúrio que se forma por baixo do revestimento de PSS e que, desta forma, se encontra protegido e não exposto directamente às soluções de análise ou de lavagem.

6.3. Sensibilidade, repetibilidade e reprodutibilidade dos eléctrodos de filme fino de mercúrio revestidos com PSS em determinações ASV de chumbo

Os valores da intensidade de corrente de redissolução do chumbo vão ser usados como parâmetro de qualidade na avaliação da sensibilidade, repetibilidade e reprodutibilidade dos eléctrodos de filme de mercúrio modificados com PSS, em aplicações por ASV.

6.3.1. Sensibilidade ao chumbo

Para os estudos de sensibilidade de sinal analítico a um metal modelo, Pb, construíram-se curvas de calibração para o chumbo(II), com e sem modificação do eléctrodo, no intervalo de concentrações, 2-10 nM. A figura 6.4 mostra essas curvas de calibração.

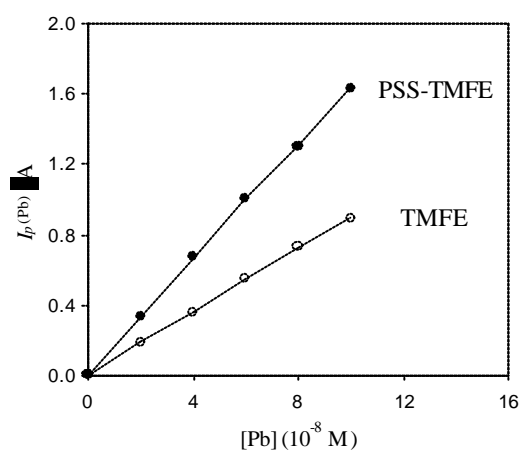


Fig. 6.4. Intensidade do sinal de chumbo em função da concentração de chumbo de 2 a 10 nM para o TMFE e para o PSS-TMFE (círculos a cheio). Potencial de acumulação: -0,8 V durante 20 s. Concentração mássica superficial do depósito de PSS: 4,8 $\mu\text{g mm}^{-2}$. Revestimentos de PSS no GCE_1 .

Com as curvas obtidas verifica-se que o declive aumentou de $8,9 \pm 0,6 \text{ Amol}^{-1}\text{dm}^3$ ($r = 0,9998$, $N = 5$, $p < 0,05$) com o TMFE convencional, para $16,20 \pm 0,03 \text{ Amol}^{-1}\text{dm}^3$ ($r = 0,9998$, $N = 5$, $p < 0,05$) usando o TMFE revestido com o PSS. Estes resultados confirmam a elevada sensibilidade da metodologia dos eléctrodos de filme fino de mercúrio revestidos com um polímero aniónico, que é de cerca de 82 % superior à sensibilidade obtida com os eléctrodos de filme fino de mercúrio sem revestimento.

A figura 6.5 mostra a diferença de sensibilidades usando as metodologias TMFE e PSS-TMFE na determinação de chumbo por ASV. Os valores de RSD ($N=6$) correspondente ao conjunto das réplicas para os cinco padrões de chumbo usados também comprovam a melhoria do desempenho deste tipo de eléctrodos (RSD abaixo de 2%, contra valores no intervalo 5-8 % para o TMFE convencional).

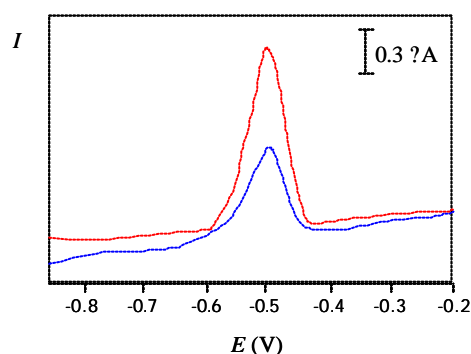


Fig. 6.5. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) obtidos (solução 60,0 nM, correspondente ao 3º ponto da recta de calibração, em NaCl 0,5 M) com eléctrodos *ex-situ* de filme fino de mercúrio, com (vermelho) e sem (azul) revestimento de PSS. Outras condições iguais às da fig. 6.3.

O aumento de sensibilidade dos eléctrodos quimicamente modificados com polímeros aniónicos em relação aos eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais é algo que normalmente não acontece, porque estes eléctrodos modificados são razoavelmente bons em termos de selectividade a catiões e a eliminar ou a minimizar efeitos provocados por substâncias tensoactivas (ou seja, são selectivos a tamanho molecular), mas em termos de sensibilidade analítica, geralmente, não trazem melhorias. As únicas excepções encontradas na literatura para filmes com cerca de $1 \mu\text{m}$

(ou mais) de espessura são para o poli(éster sulfonado) Eastman AQ 55 (Ugo *et. al*, 2002) e para filmes de Nafion não tratados com co-polímeros (Buckova *et. al*, 1996).

O eléctrodo revestido com o PSS provoca um aumento de sensibilidade mostrando que o Pb(II) é acumulado, pelo mecanismo de troca iónica, no revestimento. Por outro lado, e mais significativo, parece não haver problemas de difusão do Pb(II) ao longo do revestimento polimérico.

6.3.2. Repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados

A figura 6.6 mostra os valores de $I_{p(Pb)}$ com ASV-SW usando seis eléctrodos de filme de mercúrio diferentes e seis eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o polímero PSS, também diferentes (todos preparados com o GCE_I). Esses valores de $I_{p(Pb)}$ correspondem à análise de seis soluções teste da mesma composição ($6,00 \cdot 10^{-8}$ M chumbo(II)), em 6 medições repetidas em cada solução.

Formatted

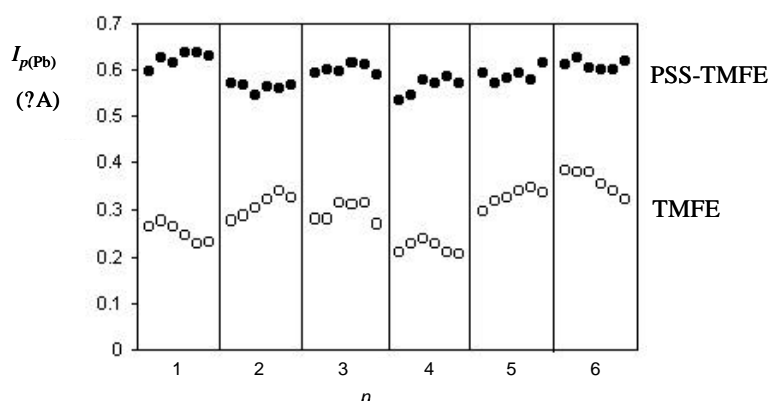


Fig. 6.6. Valores de intensidade de corrente do pico SW-ASV para medições repetidas ($N = 6$) em 6 soluções teste da mesma composição ($6,00 \cdot 10^{-8}$ M Pb^{2+} em 0,5 M NaCl) com o mesmo TMFE e com o mesmo TMFE-revestido com PSS (círculos a cheio). Outras condições iguais às da fig. 6.3.

Tal como se esperaria, para todas as soluções teste, os valores mais elevados de $I_{p(Pb)}$ foram obtidos usando os eléctrodos de filme fino de mercúrio revestidos com o

PSS. Sem o PSS verifica-se que, para além dos valores serem mais baixos, há uma maior flutuação entre eles.

O desempenho analítico dos eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com PSS é melhorado no que diz respeito à repetibilidade e à reprodutibilidade em relação aos eléctrodos sem revestimento. Estas observações são facilmente quantificadas usando a mediana, a amplitude e a variância entre- e inter-amostras¹⁸ (cf. tabela 6.5).

Tabela 6.5. Caracterização estatística dos resultados obtidos com o TMFE e o TMFE revestido com PSS. Concentração de Pb, $6,00 \times 10^{-8}$ M em NaCl 0,5 M. Concentração mássica superficial do depósito de PSS: $4,8 \mu\text{g mm}^{-2}$.

Eléctrodo	Mediana (μA)	Amplitude (μA)	Repetibilidade σ_o^2	Reprodutibilidade σ_i^2
MFE	0,298	0,179	0,016	0,0026
PSS-TMFE	0,593	0,104	0,004	0,0006

Como pode ser visto na tabela anterior, a mediana dos valores de $I_{p(\text{Pb})}$ obtida com o TMFE revestido com o PSS foi 99% maior que a obtida com o TMFE convencional, ou seja os valores aumentaram para o dobro. Por outro lado, usando o TMFE, a amplitude do conjunto dos sinais foi superior em 72% à obtida com o PSS-TMFE.

A análise dos parâmetros σ_o^2 (variância inter-amostras) e σ_i^2 (variância entre-amostras) (Miller and Miller, 1993) mostra que estes parâmetros são, aproximadamente, 4 vezes mais baixos com o PSS-TMFE do que com o TMFE convencional. Estes resultados confirmam a boa repetibilidade e boa reprodutibilidade da metodologia PSS-TMFE, que será, obviamente, 4 vezes superior para este eléctrodo.

¹⁸ A definição destes parâmetros estatísticos encontra-se no anexo I.

6.4. Efeitos do pH e da concentração de mercúrio na formação do filme fino de mercúrio no eléctrodo de carbono vítreo revestido com PSS

Formatted

Embora nas secções precedentes se tenha optado por usar uma solução de electrodeposição do mercúrio de concentração 0,12 mM a pH 1,9 (nestas condições obtiveram-se resultados sensíveis, reprodutíveis e com boa repetibilidade), investigou-se os efeitos do pH e da concentração de mercúrio na formação do filme fino de mercúrio no eléctrodo de carbono vítreo revestido com poli(4-estirenosulfonado de sódio). Para tal, realizaram-se experiências fazendo variar o pH entre três valores diferentes (1,9; 2,5 e 4,0) e a concentração de mercúrio entre 0,06 e 0,15 mM.

Foram feitas medições tanto da carga voltamétrica de mercúrio, Q_{Hg} , como do pico de redissolução do chumbo, $I_{p(\text{Pb})}$ (condições experimentais *cf.* secções 4.4.1 e 4.4.4.2). Tanto as correntes de pico como as cargas voltamétricas são valores médios de dez medições seguidas.

6.4.1. Medições da carga voltamétrica de mercúrio

A figura 6.7 apresenta a variação de Q_{Hg} em função do pH e da concentração de mercúrio na solução electrolítica, para o TMFE simples e para o TMFE modificado com PSS (concentração mássica superficial do depósito de PSS: 4,8 $\mu\text{g mm}^{-2}$).

Para todos os valores de pH, os valores de Q_{Hg} foram superiores para o PSS-TMFE (figura 6.5A). Por outro lado, para ambos os eléctrodos, a variação de Q_{Hg} com o pH segue a mesma tendência atingindo, aparentemente, um máximo ao pH de 2,5.

As cargas voltamétricas aumentaram linearmente com a concentração de mercúrio (figura 6.7B) como seria de esperar para um processo usual de deposição dum filme de mercúrio (declive 0,26 $\text{C mol}^{-1} \text{dm}^3$, $r = 0,9962$, $p < 0,05$, $N = 5$ para o TMFE e declive 0,35 $\text{C mol}^{-1} \text{dm}^3$, $r = 0,9988$, $p < 0,05$, $N = 5$ e para o PSS-TMFE). Estes resultados indicam que a deposição do mercúrio através da camada de polímero PSS é feita por um mecanismo idêntico ao observado para um processo comum de deposição na superfície do eléctrodo de carbono vítreo (Wu, 1994). É de salientar que, também com a utilização de eléctrodos de filme fino na presença de tiocianato, as cargas

voltamétricas aumentaram linearmente com a concentração de mercúrio (*cf.* a figura 5.7). No entanto, no eléctrodo revestido com o PSS, a deposição de mercúrio é melhorada. De facto, o declive da relação Q_{Hg} vs. $[Hg]$ aumentou 35 % para a deposição através do PSS. Além disso, foi obtida uma melhor reprodutibilidade na deposição de mercúrio com o eléctrodo revestido com PSS: os valores de RSD obtidos de Q_{Hg} para as quatro concentrações de mercúrio utilizadas decrescem de 5,2-6,7 % com o TMFE sem revestimento para 2,4-3,2 % com o PSS-TMFE.

Formatted

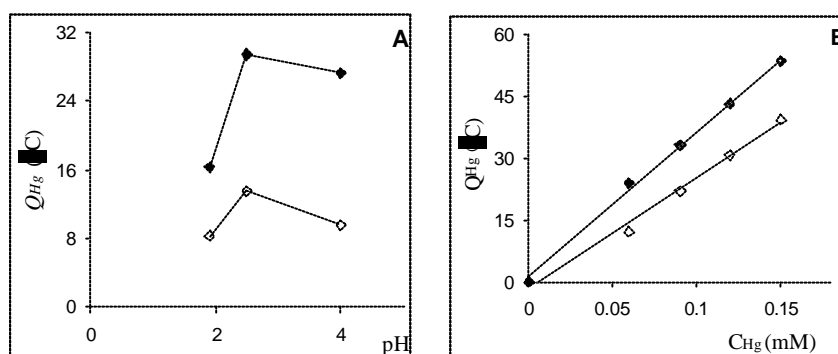


Figura 6.7. Cargas voltamétricas de mercúrio em função do pH (concentração de Hg 0,12 mM) (A) e da concentração de mercúrio (pH 1,9) (B) para o TMFE e para o PSS-TMFE (diamantes a cheio). Outras condições como as da fig. 6.3.

6.4.2. Medições do pico de redissolução do chumbo

A figura 6.8. mostra o efeito do pH e da concentração de mercúrio nas correntes de pico ASV para o chumbo, para os mesmos intervalos de pH e de $[Hg(II)]$ considerados na secção anterior.

Os valores de $I_{p(Pb)}$ foram sempre maiores para o PSS-TMFE (fig. 6.8A), como se verificou, aliás, com os valores de carga. Contudo, os valores de corrente de pico não se alteraram consideravelmente com a variação de pH. Por outro lado, a tendência observada para o TMFE sem revestimento assemelha-se à obtida para as cargas voltamétricas de mercúrio (*cf.* figura 6.7A). Apesar disso, o maior efeito nos valores de $I_{p(Pb)}$ foi observado a pH 1,9.

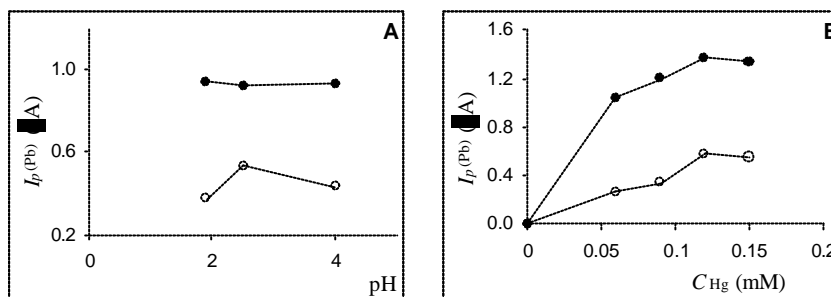


Figura 6.8. Correntes de pico ASV-SW para o chumbo em função do pH (concentração de Hg 0,12 mM) (A) e da concentração de mercúrio (pH 1,9) (B) para o TMFE e para o PSS-TMFE (círculos a cheio). Outras condições iguais à fig. 6.3.

A figura 6.8B mostra que para concentrações de mercúrio superiores a 0,12 mM não há acréscimo nos valores de $I_p(Pb)$. Desse modo, em termos de resposta ASV não há vantagem em se usar soluções de formação de filmes finos de mercúrio com concentrações de mercúrio superiores a 0,12 mM. É de salientar que foi referida uma conclusão semelhante para a formação de filmes finos de mercúrio no GCE em meio de tiocianato (*cf.* secção 5.1.3.2). Os valores de RSD obtidos para as várias concentrações de mercúrio usadas foram ligeiramente melhorados, *i.e.*, decresceram de 4,8-6,6 % com o TMFE para 1,5-4,3 % com o PSS-TMFE, tal como se tem observado para todas as experiências realizadas. Sendo assim, escolheu-se os valores de pH 1,9 e $[Hg(II)]$ 0,12 mM para a formação do filme fino de mercúrio.

Formatted

6.5. Variação da concentração mássica superficial do depósito de PSS

A quantidade efectiva de polímero usada como revestimento dum eléctrodo convencional é um parâmetro importante porque afecta não só a morfologia como também a compactação do filme polimérico adsorvido. Estas propriedades, por sua vez, irão influenciar a selectividade ao tamanho molecular e as propriedades de transporte de massa dos analitos e interferentes através do filme. De forma a avaliar de que forma a concentração mássica superficial do depósito de PSS no GC afecta estas propriedades, foram realizadas algumas experiências. No primeiro conjunto de experiências variou-se

a quantidade de PSS colocada no eléctrodo de carbono vítreo de duas formas diferentes: variando o volume da gota e variando o número de passos consecutivos de colocação/evaporação da gota. No segundo conjunto de experiências variou-se a concentração de PSS na solução de deposição, mantendo constante o volume da gota. O efeito da quantidade de PSS nos revestimentos foi avaliada através de leituras tanto do sinal ASV do chumbo como da carga relativa ao Hg depositado. A ocorrência de restrições à difusão dos catiões (Pb(II) e Hg(II)) foi avaliada por comparação com os dados obtidos em experiências análogas feitas em eléctrodos TMFE não revestidos. Em alguns casos, os revestimentos de PSS foram examinados por microscopia electrónica de varrimento.

6.5.1. Variação do volume da gota e do número de deposições sucessivas de PSS na superfície do eléctrodo de carbono vítreo

Formatted

A figura 6.9(A e B) mostra a densidade de carga, q_{Hg} , e a densidade de corrente de pico, $i_p(\text{Pb})$, para 3 eléctrodos de filme fino de mercúrio revestidos com o PSS, preparados em GCE distintos.

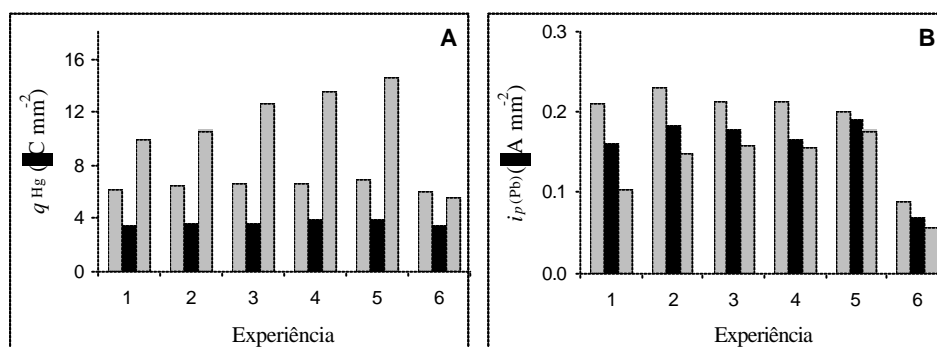


Figura 6.9. Densidades de carga voltamétrica de mercúrio (A) e densidades de corrente de pico para o chumbo ASV-SW (B) para três eléctrodos de carbono vítreo; GCE_1 (cinzento), GCE_2 (preto) and GCE_3 (linhas verticais padrão) e diferentes experiências de revestimento: deposição de uma única micro-gota de 3 μL (1); 6 μL (2) e 9 μL (3) e consecutivas deposições de (2+2+2) μL (4) and (3+3) μL (5). A experiência 6 corresponde ao TMFE sem revestimento. Solução 25 mM de PSS em tampão fosfato. Outras condições experimentais como as da fig. 6.3.

A camada de polímero foi preparada a partir de uma solução de PSS 25 mM em unidades monoméricas variando o volume da micro-gota (3 μ L na experiência 1; 6 μ L na experiência 2 e 9 μ L na experiência 3) ou o número de passos consecutivos de evaporação da gota (2+2+2 μ L na experiência 4 e 3+3 μ L na experiência 5, correspondendo a um volume total de 6 μ L). Os valores para o TMFE não revestido encontram-se também representados para comparação (experiência 6). Foram usados três eléctrodos de carbono vítreo de fabricantes diferentes e de área também diferente (GCE_1 e GCE_2 da BAS; área geométrica $\sim 7 \text{ mm}^2$ e GCE_3 da Metrohm; área geométrica $\sim 3 \text{ mm}^2$) de forma a avaliar simultaneamente o efeito de se usar superfícies de GC diferentes e áreas de eléctrodo diferentes. Os revestimentos de PSS correspondentes a 3 μ L de deposição correspondem a concentrações mássicas superficiais do depósito de 2,4, 2,1 e 4,9 $\mu\text{g mm}^{-2}$, respectivamente para o GCE_1 , GCE_2 e GCE_3 . As correspondentes espessuras estimadas são de 3,0, 2,6 e 6,3 μm , baseado no valor de densidade¹⁹, 0,801 g cm^{-3} , fornecido para o PSS comercial usado (Sigma-Aldrich 2002-2003), considerando que não existe na literatura nenhum valor para o PSS *recasted* que possa ser usado como referência. Os cálculos para os volumes de 6 e 9 μ L foram feitos a partir dos apresentados anteriormente para 3 μ L e encontram-se na tabela 6.6. Então, para o GCE_3 , a quantidade de PSS (e consequentemente a espessura) é, aproximadamente, duas vezes a quantidade de PSS colocada para o GCE_1 e GCE_2 .

Formatted

Formatted

Para os dois eléctrodos da BAS, (GCE_1 e GCE_2) os resultados mostram que, mesmo para eléctrodos aparentemente idênticos, podem ocorrer grandes variações, especialmente na quantidade de mercúrio depositada onde, em alguns casos, a densidade de carga variou 90%. Por outro lado, aquele efeito foi menos significativo para a densidade de corrente de pico ASV onde a variação máxima foi de 30%. Note-se que, como se mostrou na secção 6.3.2, para um único GCE a reprodutibilidade do revestimento de PSS é bastante grande e por isso as grandes variações agora observadas não podem estar relacionadas com a falta de reprodutibilidade do processo de revestimento utilizado. Por outro lado, os efeitos acima mencionados também foram

Deleted: ¶

¹⁹ Note-se que o valor real de densidade deste polímero e, mais à frente na secção 6.8.1, do Nafion, deverá ser mais baixo do que o valor mencionado porque o processo de re-montagem (*re-casting*) por adsorção do polímero ao GC introduz mais água/electrólito do que a que existia nos produtos originais (Zook and Leddy, 1996). Por essa razão, existe uma limitação quanto à validação dos cálculos de espessura das camadas de polímero adsorvidas no GC.

observados na experiência com os TMFE sem revestimento (experiência 6). Assim, as variações observadas devem estar relacionadas com a microestrutura intrínseca do carbono vítreo em utilização, determinando assim as características do filme de mercúrio produzido. De facto, foi já descrito poderem ocorrer diferenças significativas na microestrutura do carbono vítreo mesmo em eléctrodos provenientes do mesmo fabricante (Frenzel, 1993), que é o presente caso

Tabela 6.6. Características dos eléctrodos de carbono vítreo (GCE) usados, em termos de concentração mássica superficial do depósito, da concentração molar superficial do filme e da espessura de PSS, para três volumes (3, 6 e 9 μ L) de gota de solução 25 mM de PSS aplicados para revestir a superfície dos eléctrodos.

Características	V (μ L)	Eléctrodo ^a		
		GCE_1	GCE_2	GCE_3
Conc. mássica superf. depósito (μ g mm ⁻²)	3	2,4	2,1	4,9
	6	4,8	4,2	9,8
	9	7,2	6,3	14,7
Conc. molar superf. filme (nmol mm ⁻²)	3	11,7	10,2	24,5
	6	23,4	20,5	49,0
	9	35,1	30,4	73,5
Espessura (μ m)	3	3,0	2,6	6,3
	6	6,0	5,2	12,6
	9	9,0	7,8	18,9

^a GCE_1 e GCE_2 da BAS e o GCE_3 da Metrohm.

Surpreendentemente, o uso de um eléctrodo de área mais pequena (GCE_3 da Methrom) revestido com PSS permitiu a deposição de grandes quantidades de mercúrio. Contudo, foram observados valores baixos de densidade de corrente de pico ASV e os valores de RSD foram um pouco superiores aos obtidos para os eléctrodos de áreas superficiais maiores (cf. tabela 6.7).

Tabela 6.7. Valores de RSD (%) obtidos nas experiências, com três eléctrodos de carbono vítreo diferentes, de medição das densidades de corrente de pico para o chumbo e de medição das densidades de carga voltamétrica de mercúrio.

Medição	Eléctrodo ^a	Experiência					
		1	2	3	4	5	6
$i_{p(\text{Pb})}$ ($\mu\text{A mm}^{-2}$)	GCE_1	3,2	2,2	2,6	2,6	3,5	6,5
	GCE_2	3,4	2,6	3,8	3,4	2,8	6,4
	GCE_3	4,6	3,4	3,3	3,2	3,3	7,6
q_{Hg} ($\mu\text{C mm}^{-2}$)	GCE_1	1,3	2,1	3,7	2,9	3,2	9,3
	GCE_2	3,5	2,5	5,6	2,9	1,6	5,6
	GCE_3	2,2	2,8	3,9	4,0	2,4	11,9

^a GCE_1 e GCE_2 da BAS e o GCE_3 da Metrohm. Condições de preparação do filme fino de mercúrio: $[\text{Hg(II)}] = 0,12 \text{ mM}$, $\text{pH} = 1,9$; $t_{\text{dHg}} = 20 \text{ s}$ a $-1,3 \text{ V}$. Concentração de Pb $6,00 \times 10^{-8} \text{ M}$ em NaCl $0,5 \text{ M}$. Determinação do ião chumbo: $t_{\text{ac}} = 20 \text{ s}$ a $-0,8 \text{ V}$. Parâmetros SW, $a = 25 \text{ mV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

Considerando os resultados globais, pode-se concluir que, para cada eléctrodo de GC usado, a variação do volume da gota ou do número de ciclos de deposição não teve um efeito marcante nos valores de densidade de carga e de corrente ASV. A deposição a partir de uma micro-gota de 3 μL (experiência 1) originou valores de densidade de carga e de densidade de corrente um pouco mais baixos e, para o volume de gota maior, 9 μL (experiência 3), a repetibilidade foi ligeiramente pior (valores de RSD para q_{Hg} variaram entre 3,7 e 5,6 %, confrontar tabela 6.8). Esta baixa repetibilidade, e o próprio facto dos valores de $I_{p(\text{Pb})}$ não crescerem, ao contrário do que se poderia esperar, tem, certamente, a ver como facto de ser difícil assegurar que a micro-gota de 9 μL fique dentro da área superficial do eléctrodo. Por outro lado, os procedimentos em que se usam as deposições sequenciais (2+2+2 μL e 3+3 μL) apenas melhoram em alguns casos os resultados, mas são mais morosos.

Assim sendo, nos estudos posteriores, decidiu-se usar o GCE_1 e o procedimento de revestimento com PSS em que se faz uma deposição única de uma gota de 6 μL .

6.5.2. Variação da concentração em PSS da solução de revestimento

A variação da concentração da solução de PSS poderá constituir uma forma mais eficaz de alterar a concentração mássica superficial do depósito de PSS dos revestimentos. Foi seleccionado o eléctrodo GCE_I e o volume da solução de polímero a depositar foi 6 μ L (cf. secção anterior). A concentração das soluções de PSS foi de 25, 50, 75 e 100 mM, correspondendo a um acréscimo final de 4 vezes na concentração mássica superficial do depósito e da concentração molar superficial do filme de PSS, de 4,8 a 19,2 μ g mm^{-2} e de 23,4 a 93,6 nmol mm^{-2} , respectivamente (cf. tabela 6.8).

Tabela 6.8. Valores de concentração mássica superficial do depósito, da concentração molar superficial do filme e da espessura de PSS correspondentes a quatro soluções de concentração de PSS em unidades monoméricas de 25 a 100 mM.

Conc. solução de PSS ^a (mM)	25	50	75	100
Conc. mássica superf. depósito PSS (μ g mm^{-2})	4,8	9,6	14,4	19,2
Conc. molar superf. filme PSS (nmol mm^{-2})	23,4	46,8	70,2	93,6
Espessura (μ m)	6,0	12,0	18,0	24,0

^a Em unidades monoméricas

Formatted

Formatted

A figura 6.10 mostra a corrente ASV do pico de chumbo em função da quantidade de PSS. Não foram medidos valores de Q_{Hg} .

Deleted:

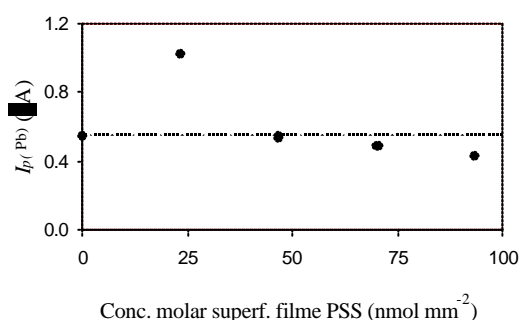


Figura 6.10. Efeito da concentração molar superficial do filme de PSS no pico de corrente ASV-SW para o chumbo ($6,00 \times 10^{-8}$ M). Outras condições experimentais como as da fig. 6.3.

Para concentrações mássicas superficiais do depósito superiores a $4,8 \text{ } \mu\text{g mm}^{-2}$ ($23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$) a corrente de pico decresce monotonamente. O valor obtido com o TMFE sem revestimento é atingido aos $9,6 \text{ } \mu\text{g mm}^{-2}$ ($46,8 \text{ nmol mm}^{-2}$), *i.e.*, para um valor de espessura estimado de $12 \text{ } \mu\text{m}$.

Assim sendo, os filmes de PSS mais finos que cerca de $12 \text{ } \mu\text{m}$ não apresentam restrições à difusão do chumbo. Adicionalmente, o filme de PSS melhora a acumulação deste catião metálico. Este facto é bastante relevante considerando que o revestimento de PSS é relativamente espesso pois, normalmente, com outros polielectrólitos/polímeros de troca iónica preparam-se camadas com cerca de $1 \text{ } \mu\text{m}$, ou menos, com a finalidade de limitar as restrições por difusão dos catiões em análise (Hoyer *et. al*, 1987, Dam *et. al*, 1995, Matysic *et. al*, 1997, Brett *et. al*, 1999). As únicas excepções encontradas na literatura são o poli(éster sulfonado) Eastman AQ 55 (Ugo *et. al*, 2002) e filmes de Nafion (Buckova *et. al*, 1996) onde foram aplicadas com sucesso camadas com cerca de $5 \text{ } \mu\text{m}$ de espessura.

6.5.2.1. Capacidade de pré-concentração do PSS

Tal como se constatou na secção anterior, filmes de PSS com espessuras inferiores a cerca de $12 \text{ } \mu\text{m}$ melhoraram a acumulação do catião chumbo originando sinais ASV superiores aos obtidos em TMFE convencionais, levando a concluir que, por um lado, não ocorrem restrições à difusão deste catião e, por outro, o revestimento de PSS promove a acumulação electrostática do catião durante o período de acumulação em ASV. Assim, de forma a avaliar a capacidade de pré-concentração destes revestimentos de PSS, foram feitas experiências sem a aplicação de potencial durante o período de acumulação. O PSS-TMFE foi equilibrado, em circuito aberto, em solução agitada de Pb^{2+} (concentração de chumbo: $6,00 \times 10^{-8} \text{ M}$) durante 20 s. Seguidamente, foi aplicado um varrimento de onda quadrada, de $-0,8$ a $-0,1 \text{ V}$, de forma a medir a quantidade de chumbo incorporada no PSS, meramente por troca iónica (tempo inicial de equilíbrio 2 s a $-0,8 \text{ V}$).

Note-se que, na ausência de tempo de acumulação não foi observado nenhum pico de Pb indicando que a concentração do catião metálico em solução é tão baixa que não contribui para o sinal ASV medido.

A tabela 6.10 mostra os valores de $I_{p(Pb)}$ para os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com PSS, com diferentes concentrações mássicas superficiais do depósito de polímero, obtidos com e sem aplicação de potencial durante o período de acumulação ASV.

Tabela 6.9. Sinais ASV-SW para o chumbo (σ desvio padrão, $N=6$) acumulado em eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com PSS (GCE_I)^a por aplicação de potencial e em circuito aberto, para diferentes concentrações mássicas superficiais do depósito (CMSD) de PSS.

CMSD de PSS ($\mu g mm^{-2}$)	0	4,8	9,6	14,4	19,2
$I_{p(Pb)}$ (μA) ^b $t_{dHg} = 20 s$ a $-0,8 V$	0,55 \pm 0,03	1,02 \pm 0,03	0,53 \pm 0,02	0,48 \pm 0,02	0,42 \pm 0,01
$I_{p(Pb)}$ (μA) ^b $t_{ac} = 20 s$ em circuito aberto	0	0,332 \pm 0,008	0,203 \pm 0,005	0,194 \pm 0,005	0,173 \pm 0,004

^a Preparação do TMFE com Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a $-1,3 V$. Determinação do ião chumbo (60,0 nM): t_{ac} 20 s a $-0,8 V$. Parâmetros SW, $a = 25 mV$, $f = 50 Hz$, $v = 200 mV s^{-1}$.

^b Agitação: posição 3 do BAS (1500 r.p.m.).

Este conjunto de resultados mostra que o PSS é capaz de pré-concentrar catiões devido a interacções electrostáticas, nomeadamente através dum mecanismo de troca iónica. Mesmo para os revestimentos mais espessos ($> 9,6 \mu g mm^{-2}$, i.e., $> 9,2 \mu m$) aquele mecanismo terá sido responsável por uma grande fracção do sinal analítico, embora já ocorressem restrições no transporte de massa através da camada de polímero (o sinal em circuito aberto para o revestimento de $19,2 \mu g mm^{-2}$ decresceu para cerca de metade do valor observado com $4,8 \mu g mm^{-2}$).

6.5.2.2. Caracterização morfológica do filme de PSS

As imagens SEM (fig. 6.11 A e B) evidenciam as diferenças morfológicas para revestimentos de polímero PSS com diferentes espessuras. Para o revestimento de PSS com $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ ($6,0 \text{ ?m}$) a camada de polímero parece menos compacta, apresentando extensos canais e uma elevada rugosidade. Apesar disso, todos os revestimentos de PSS apresentam uma estrutura bastante livre e esponjosa que irá certamente facilitar o transporte catiónico através da superfície do eléctrodo e, por outro lado, irá proporcionar interacções mais eficientes dos catiões de interesse com grupos sulfónicos imobilizados no polímero.

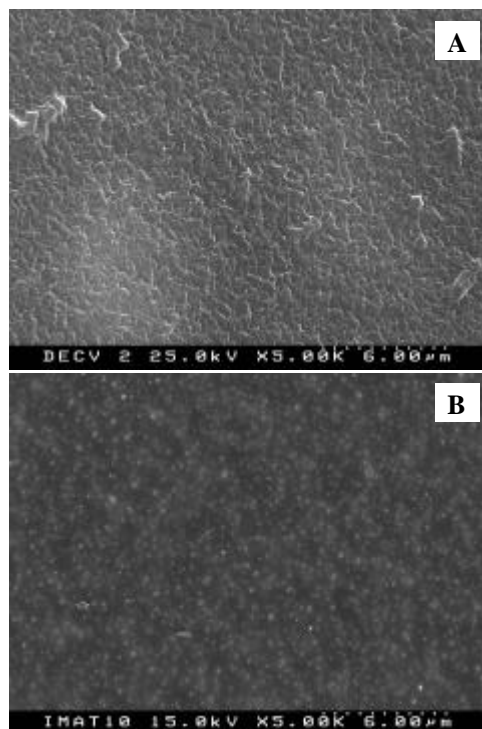


Fig. 6.11. Microscopia de varrimento electrónico ($\times 5000$) para diferentes revestimentos de PSS no GC. Concentração molar superficial do filme de PSS: (A) $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ ($6,0 \text{ ?m}$) e (B) $70,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ ($18,0 \text{ ?m}$).

Formatted

A construção deste tipo de estrutura polimérica pode ser uma consequência do método de preparação da camada de PSS, *via* evaporação do solvente, a partir da solução de PSS preparada em tampão de fosfato de sódio (força iónica 0,15 M). O uso duma solução de PSS com elevada força iónica pode contribuir para o enrolamento da cadeia poli-iónica e para a consequente estabilização da camada adsorvida, como foi observado por outros autores (Lvov *et. al*, 1999, Cho *et. al*, 2001). Assim sendo, a transferência do PSS na forma de sal de sódio duma solução iónica para a superfície do eléctrodo de carbono vítreo leva à formação de revestimentos tridimensionais adsorvidos bastante estáveis e isso explica a reduzida solubilidade dos eléctrodos modificados com o PSS em experiências voltamétricas em meio de electrólito²⁰. Outra consequência da formação da cadeia enrolada do poli-electrólito PSS é o aumento do número de grupos sulfónicos expostos por unidade de área, o que intensifica as interações electrostáticas, embora o revestimento seja, também como consequência do enrolamento, relativamente espesso (mas pouco denso).

Estas considerações, associadas às inspecções SEM, suportam os resultados voltamétricos observados e descritos nas secções anteriores, nomeadamente o incremento de sensibilidade ao chumbo(II) comparando com os resultados obtidos com os eléctrodos de filme de mercúrio convencionais. Seja como for, o revestimento de maior concentração mássica superficial do depósito apresentou-se mais compacto, o que está de acordo com o aumento das restrições ao transporte de massa observados para o catião chumbo (ver secção 6.5.2). Contudo, pode-se adiantar que uma estrutura aberta e pouco compactada como a observada para os revestimentos de PSS poderá ser prejudicial em termos de selectividade a tamanho molecular porque poderá deixar de excluir espécies químicas que, em determinados casos, constituirão interferências à análise em estudo.

²⁰ Note-se, como dito na secção 3.3.1, que eléctrodos preparados a partir de PSS na sua forma ácida em soluções de electrólito de baixa força iónica não eram estáveis em solução aquosa, pois o PSS dissolvia-se (Brett *et. al*, 1999).

6.6. Propriedades de troca iónica e de selectividade ao tamanho molecular dos revestimentos com o PSS

Com o objectivo de obter mais informações sobre as propriedades de troca iónica e de selectividade a tamanho molecular dos revestimentos de PSS, foram realizadas experiências adicionais, com eléctrodos de carbono vítreo revestidos com diferentes concentrações mássicas superficiais do depósito de PSS (4,8, 9,6, 14,4 e 19,2 $\mu\text{g mm}^{-2}$, cf. também tabela 6.8), nos quais se estudou a voltametria cíclica de substâncias moleculares electroactivas. Neste conjunto de experiências não se formaram filmes de mercúrio. Foi também feita voltametria cíclica no CGE não revestido para comparação. As espécies electroactivas seleccionadas foram quatro iões de diferentes cargas e pesos moleculares: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (MW 212), ácido-L(+)-ascórbico (MW 176), ácido úrico (AU) (MW 168) e dopamina (MW 192). O ácido-L(+)-ascórbico ou *Vitamina C* (figura 6.12A) é uma cetolactona de seis carbonos, estruturalmente idêntica à glucose e a outras hexoses e é muito usado em bebidas protegendo-as de oxidações indesejáveis. O ácido úrico (figura 6.12B) é uma purina excretada pelo Homem, aves, répteis e insectos através da urina. A dopamina (figura 6.12C) é um neurotransmissor derivado da tirosina (Lehninger, 1997).

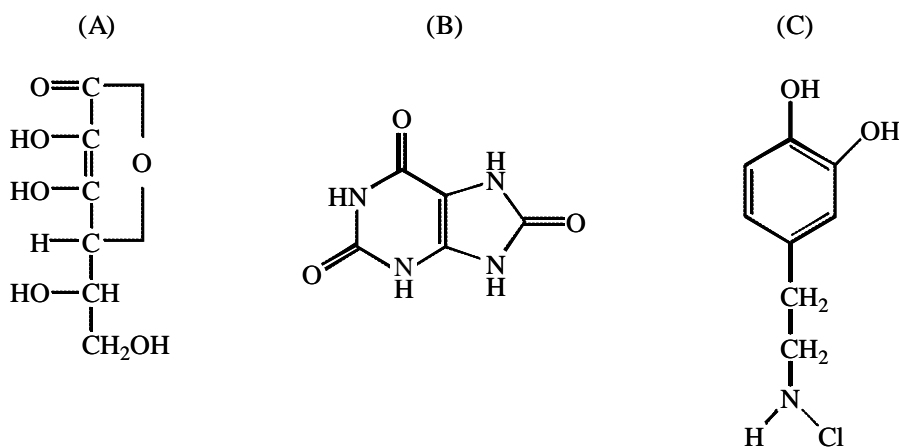


Figura 6.12. Estrutura do ácido-L(+)-ascórbico (A), do ácido úrico (B) e da dopamina na sua forma hidroclorada (C) (Lehninger, 1997).

Ao pH de trabalho, que foi 7,0, o ácido-L(+)-ascórbico ($pK_a = 4,10$) e o ácido úrico ($pK_a = 5,4$) são aniônicos e a dopamina ($pK_b = 8,87$) é catiónica (Zen and Chen, 1997). As três espécies são electroactivas no GCE numa janela de potencial de 0 a +1 V sofrendo uma oxidação de $2e$, $2H^+$.

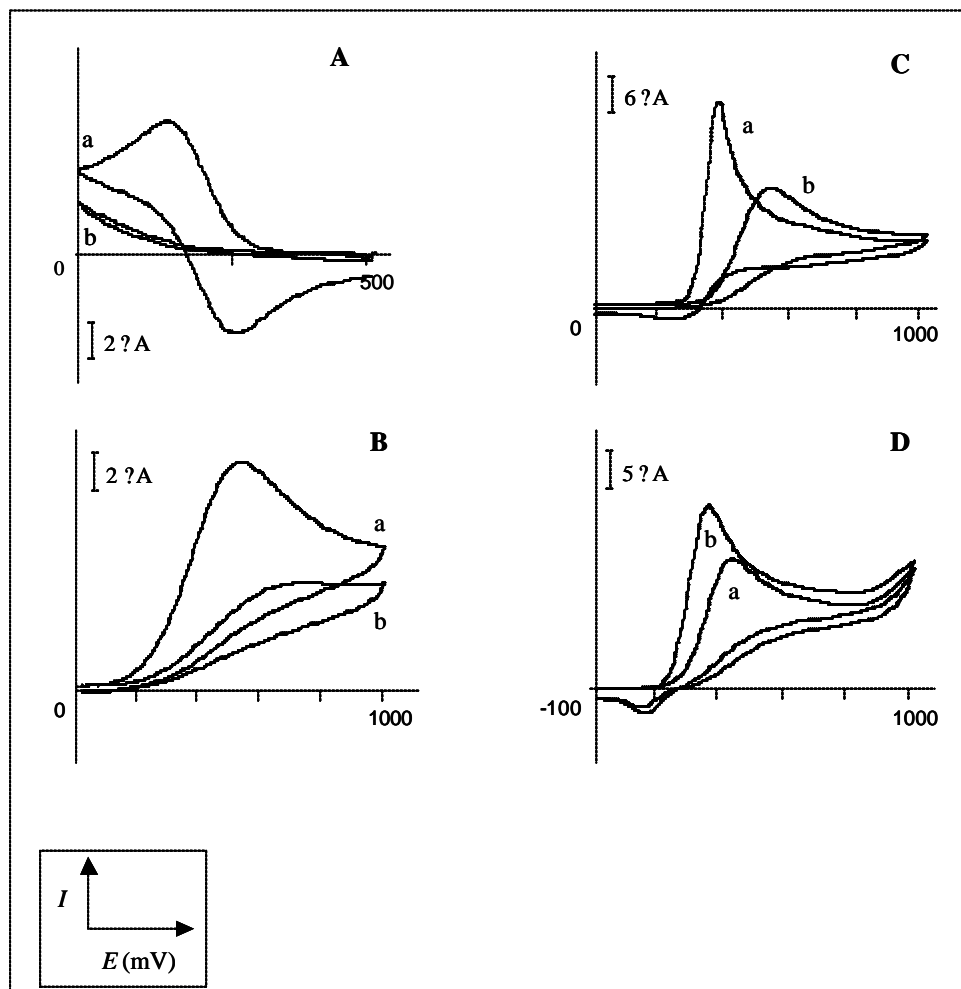
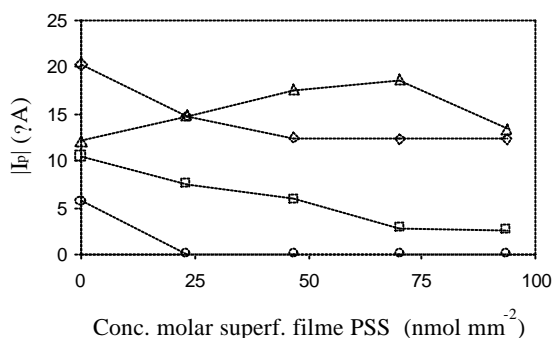


Figura 6.13. Voltamogramas cíclicos de $K_3[Fe(CN)_6]$ (A), ácido-L(+)-ascórbico (B), ácido úrico (C) e dopamina (D) (soluções 1mM em tampão fosfato, pH 7,0) no GCE (a) e no GCE revestido com PSS (b). Concentrações molares superficiais do filme de PSS: $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ (A), $70,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ (B, C e D). Velocidade de varrimento 20 mV s^{-1} . Revestimentos do PSS no GCE_I .

Para todos os revestimentos de PSS usados, não foram detectados picos²¹ para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (cf. fig. 6.13A e fig. 6.14), indicando que o filme de PSS, carregado negativamente, exclui o ião $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Esta exclusão certamente que é de natureza electrostática devido à elevada carga do anião ferricianeto, mas pode também incluir o efeito de selectividade ao tamanho molecular das membranas de PSS.



Deleted: ¶

Fig. 6.14. Efeito da quantidade de PSS no GC na corrente de pico catódica do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (círculos) e na corrente de pico anódica do ácido-L(+)-ascórbico (quadrados), do ácido úrico (diamantes) e da dopamina (triângulos). Condições experimentais como na fig. 6.13.

Para o anião ascorbato e para o anião urato, foram observados decréscimos na corrente de pico indicando uma exclusão progressiva, mais pronunciada para os revestimentos mais espessos. Adicionalmente, ocorreu uma variação dos potenciais de pico para valores mais positivos indicando que, termodinamicamente, estas espécies foram mais difíceis de oxidar. No entanto, o ascorbato e o urato não foram totalmente excluídos nem pelo filme de PSS mais espesso (cf. fig. 6.13B e fig. 6.14), o que pode estar relacionado com a baixa carga aniônica das espécies em causa e, eventualmente, com o seu moderado peso molecular (provavelmente inferior ao valor de limite de exclusão, L_{exc} , do filme de PSS). Contrariamente, foram observados acréscimos da corrente de pico para a dopamina (fig. 6.13C e fig. 6.14), demonstrando a incorporação desta espécie catiónica no filme de PSS. Note-se que a oxidação da dopamina

²¹ Como os voltamogramas obtidos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ no eléctrodo modificado com PSS eram sobreponíveis com o voltamograma do electrolito de suporte, considerou-se, nesta situação, a ausência de picos analíticos.

incorporada ocorreu a potenciais menos positivos denotando uma maior facilidade termodinâmica de oxidação desta espécie. Contudo, para o filme mais espesso ($93,6 \text{ nmol mm}^{-2}$), a dopamina foi parcialmente excluída, certamente devido a restrições por difusão. Assim sendo, baseado nestes resultados, o peso molecular de limite de exclusão, L_{excl} , para filmes de PSS com $70,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ (espessura $18 \text{ }\mu\text{m}$) pode ser estimado em cerca de 190, que é o valor aproximado do peso molecular da dopamina. Este valor é aproximadamente o dobro de um valor apresentado para uma membrana mista de PSS e poli-L-lisina (Mizutani *et. al*, 1995), porque certamente estas membranas serão bastante mais densas que o revestimento de PSS utilizado no presente trabalho, o qual, como já se demonstrou tem uma estrutura relativamente aberta.

Pode-se acrescentar que não foi possível realizar a determinação selectiva da dopamina na presença de iguais quantidades de ascorbato ou de ácido úrico com nenhum dos eléctrodos de GC revestidos com o PSS. Mesmo com a concentração molar superficial do filme de PSS de $70,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ ($14,4 \text{ }\mu\text{g mm}^{-2}$), o anião ascorbato e o anião urato contribuem, para o sinal de oxidação (medições feitas ao E_p da dopamina), com cerca de 7 % e 2 %, respectivamente, o que é de certa forma significativo, especialmente para o ascorbato, considerando que em amostras biológicas as concentrações de ácido ascórbico e de ácido úrico são de cerca de 1000? superiores à da dopamina (Gao *et. al*, 1994, Zen and Chen, 1997).

Contudo, pode-se concluir que os revestimentos com PSS são selectivos à carga, como seria de esperar para um polieletrólito de troca catiónica e são também selectivos ao tamanho molecular.

6.7. Propriedades anti-bloqueio do filme fino de mercúrio revestido com PSS

A importância da aplicação de eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados em amostras contendo substâncias tensioactivas já foi descrita no cap. 3. Assim sendo, nesta secção pretende-se demonstrar as potencialidades dos eléctrodos TMFE modificados com o PSS, em termos de propriedades anti-bloqueio.

As capacidades anti-bloqueio dos eléctrodos PSS-TMFE (concentração molar superficial do filme de PSS $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$) foram avaliadas contra vários

tensioactivos e comparadas com o TMFE convencional, usando, para tal, o sinal ASV do chumbo. Os tensioactivos usados foram: o Triton X-100 que é um polímero não iónico de baixo peso molecular relativo (Merck, 1999-2000), o SDS (lípidio com cabeça polar) que é um detergente (Wang and Hutchins-Kumar, 1986, Merck, 1999-2000, Nelson and Cox, 2000), o agar, que serve de modelo para os polissacarídeos excretados pelo plâncton em águas naturais (Wang and Hutchins-Kumar, 1986, Belitz and Grosh, 1999), a poli(alilaminahidroclorada) PAAHC que é um polímero catiónico de elevado peso molecular (Aldrich, 2003-2004), a hiamina (HYA), espécie catiónica de baixo peso molecular relativo (Merck, 1999-2000) enquanto que a albumina de soro bovino (BSA) é uma proteína globular de elevado peso molecular e que, ao pH de 7,0, tem carga negativa (Nelson and Cox, 2000, Lvov, 2001). Algumas características destes tensioactivos encontram-se presentes na tabela 6.10.

A figura 6.15 (A e B) apresenta as variações das alturas de pico ASV para o chumbo na presença de quantidades crescentes de tensioactivos, com o TMFE (A) e com o PSS-TMFE (B).

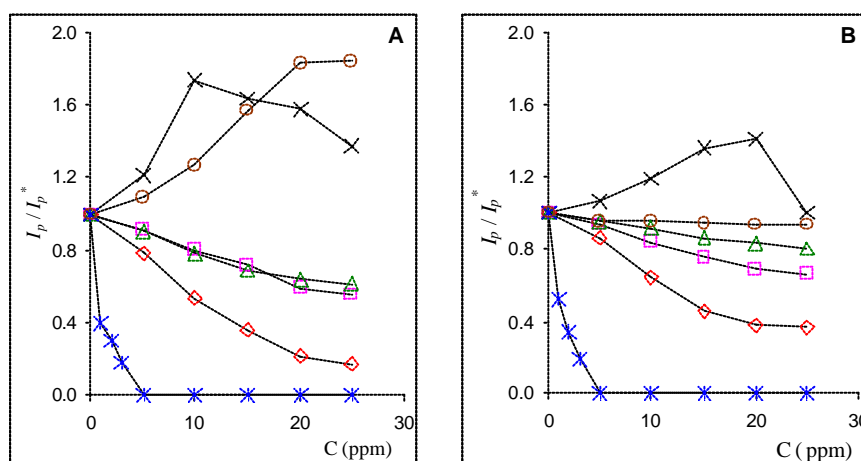


Fig. 6.15. Efeito de tensioactivos na corrente de pico de redissolução para o chumbo, I_p , expressa em corrente normalizada relativamente ao valor obtido na ausência de tensioactivo, I_p^* , com o TMFE (A) e com o PSS-TMFE (B). Triton X-100: diamantes; SDS: quadrados; agar: triângulos; PAAHC: cruces; BSA: círculos e HYA: estrelas. Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de $Hg(II)$ 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V. Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW, $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹. Concentração molar superficial do filme de PSS: 23,4 nmol mm⁻². Revestimentos de PSS no GCE_t .

Para o TMFE convencional, o tensioactivo catiónico HYA produziu o bloqueio total do eléctrodo ao Pb(II) para concentrações igual ou superiores a 5 ppm. O Triton X-100, espécie neutra, produziu um decréscimo de sinal de corrente bastante pronunciado, atingindo 17 % do seu valor inicial para a adição de 25 ppm de tensioactivo. O SDS e o agar produziram efeitos mais ligeiros, originando, para 25 ppm de tensioactivo, sinais de cerca de 60 % do valor inicial.

Tabela 6.10. Estruturas químicas dos tensioactivos usados

Tensioactivo	Estrutura
Triton X-100 MW 625 Não-iónico	
SDS MW 288 Aniónico	
Agar MW 5,000-30,000 Não-iónico	
PAAHC MW 15,000 Catiónico	
HYA MW 448 Catiónico	
BSA MW 68,000 Aniónico	Proteína globular com 585 resíduos numa única cadeia

Os decréscimo de sinal de Pb(II) com o TMFE convencional ocorreram na seguinte sequência: agar ? SDS < Triton X-100 << Hiamina. Estranhamente, ocorreu um acréscimo de sinal bastante acentuado (quase para o dobro) com a utilização dos tensioactivos de maior peso molecular, o aniónico BSA e o catiónico PAAHC. A tabela 6.11 mostra a percentagens de decréscimo dos sinais de chumbo obtidos com o TMFE convencional e com o PSS-TMFE para valores de concentração de tensioactivos de 10 e 25 ppm.

Tabela 6.11. Percentagens de variação dos sinais de chumbo obtidos com o TMFE e com o PSS-TMFE para valores de concentração de tensioactivos de 10 e 25 ppm

Eléctrodo Tensioactivo (ppm)	TMFE		PSS-TMFE	
	10	25	10	25
Triton-X100	- 47	- 83	- 36	- 63
SDS	- 20	- 45	- 16	- 34
Agar	- 22	- 39	- 9	- 20
PAAHC	+ 74	+ 37	+ 18	0
HYA	- 100	- 100	- 100	- 100
BSA	+ 26	+ 84	- 5	- 7

Com o PSS-TMFE ocorreu também um bloqueio total do eléctrodo para concentrações iguais ou superiores a 5 ppm de HYA, tal como foi observado com o TMFE. Surpreendentemente, a HYA não foi excluída apesar de ter um peso molecular maior que o limite de exclusão esperado (~192, cf. secção 6.6). Isto poder-se-á dever ao facto da hiamina ser um tensioactivo catiónico de baixo peso molecular e de ter uma conformação linear. Deste modo, a presença dum grupo catiónico perto do fim da cadeia da molécula deve ter facilitado o seu transporte através do revestimento de PSS, visto este ser um polímero aniónico.

Os decréscimos de corrente para os outros tensioactivos foram significativamente menos pronunciados do que com o TMFE. O agar e a albumina

bovina praticamente não causaram nenhum efeito na leitura de sinal de Pb(II). Certamente, os seus elevados pesos moleculares e a sua elevada carga negativa, no caso da BSA, foram os responsáveis pela sua total exclusão. Por isso, e comparando com o TMFE, os decréscimos de sinal deram-se na seguinte ordem: BSA < agar << SDS < Triton X-100 << Hiamina. Parece que para todos os tensioactivos referidos anteriormente, à excepção da hiamina, esteve presente um efeito de exclusão por tamanho na superfície do eléctrodo modificado com PSS, mais evidente para a albumina, a substância maior destas quatro espécies. Relativamente ao anião SDS, seria de esperar que se produzisse um efeito mínimo nos valores de corrente para o eléctrodo modificado com o PSS. Contudo, neste eléctrodo as correntes decresceram para 34 % do seu valor inicial para 25 ppm. Este decréscimo de sinal pode ser explicado devido ao facto do SDS ser uma espécie carregada mono-negativamente e de ter um peso molecular próximo do valor de L_{excl} esperado, comportando-se de uma forma idêntica ao anião ascorbato e ao anião urato, como descrito anteriormente.

Para o polielelectrólito catiónico PAAHC ocorreu um acréscimo dos valores ASV de corrente de pico para o chumbo com a adição dessa espécie. Apenas para o valor mais elevado, 25 ppm, o I_p decresceu para perto dos valores obtidos na ausência de PAAHC. Para o TMFE sem revestimento (*cf* fig. 6.15), a adição de PAAHC produziu um efeito geral idêntico. Para explicar esse acréscimo dos valores de $I_{p(Pb)}$ fez-se uma experiência modificando o GCE com o polielelectrólito PAAHC e em que o filme fino de mercúrio foi electrodepositado através da camada deste polímero (quantidade de PAAHC colocada em unidades monoméricas, $2,4 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-2}$ e Q_{Hg} $11,4 \text{ } \mu\text{C}$) usando a mesma metodologia usada para o PSS-TMFE, criando-se desta forma um eléctrodo de filme fino de mercúrio modificado com o PAAHC (PAAHC-TMFE).

A figura 6.16 mostra voltamogramas ASV-SW para o chumbo e os valores de $I_{p(Pb)}$ obtidos numa solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M usando as metodologias PSS-TMFE e PAAHC-TMFE, assim como o TMFE em termos de comparação.

Formatted

Deleted: ¶

Deleted:

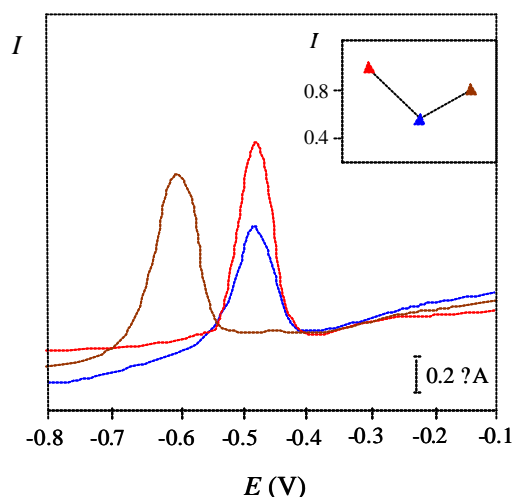


Fig. 6.16. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) e valores da intensidade de corrente ASV-SW para o Pb (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando as metodologias: PSS-TMFE (vermelho), TMFE (azul) e PAAHC-TMFE (castanho). Outras condições experimentais como as da fig. 6.15.

A tabela 6.12 mostra, para as três metodologias, as características dos sinais ASV-SW para o Pb(II) em termos de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$). Como se verifica, a resolução do pico de chumbo obtido com o PAAHC-TMFE é pior do que a obtida com as outras metodologias, pois o valor de $W_{1/2}$ aumentou cerca de 17 % denotando, provavelmente, um constrangimento cinético. Para além disso, nota-se que o pico de chumbo sofreu um deslocamento para potenciais mais negativos com o PAAHC-TMFE. Este deslocamento poderá ter a ver com a formação de um complexo de chumbo, como veremos mais à frente.

Tabela 6.12. Valores de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) para a determinação ASV-SW^a de chumbo (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando as metodologias TMFE, PSS-TMFE e PAAHC-TMFE.

Eléctrodo	TMFE	PSS-TMFE	PAAHC-TMFE
E_p (V)	-0,47	-0,47	-0,59
$W_{1/2}$ (mV)	62	60	70

^a Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW, $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s^{-1} . Concentração molar superficial dos filmes de PSS e de PAAHC: 23,4 nmol mm^{-2} .

Com o TMFE modificado com PAAHC o sinal analítico do chumbo não foi tão elevado como o obtido com o PSS-TMFE, mas mesmo assim melhorou 65 % em relação ao valor normalmente obtido com o TMFE sem revestimento, mostrando que de alguma forma o polieletrólito PAAHC, embora catiónico, pré-concentrou o catião chumbo. Provavelmente, e porque a leitura do sinal de chumbo é realizada em NaCl 0,5 M, o chumbo poderá co-existir numa das duas formas aniónicas de cloro-complexo, o $[\text{PbCl}_3]^-$ ou o $[\text{PbCl}_4]^{2-}$. Os valores de constante de estabilidade, na forma logarítmica ($\log K$), para o $[\text{PbCl}_3]^-$ e para o $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ são de 2,2 e de 1,4 (Smith and Martell, 1989), respectivamente. Então, há uma maior probabilidade de se ter formado o complexo $[\text{PbCl}_3]^-$, pois este, é relativamente ao $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, mais estável. Assim sendo, deve ser possível pré-concentrar a espécie $[\text{PbCl}_3]^-$ com o PAAHC-TMFE devido a um mecanismo de troca catiónica. Um efeito idêntico já foi descrito para a espécie aniónica $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{4-}$ aplicando o polímero catiónico poli-4-(vinilpiridina) (Zen and Wu, 1996).

As melhorias no sinal ASV de chumbo com a adição de Triton X-100 também foram observadas por alguns autores em eléctrodos modificados com o Nafion (Dam *et al.*, 1995, Brett *et al.*, 1999) e devem-se ao facto de haverem interacções específicas entre o Triton X-100 e o ião chumbo, ou seja, o Triton X-100, que se encontrará imobilizado na parte hidrofóbica do filme de Nafion, tem a capacidade de complexar o Pb(II).

Não existe na literatura explicação para os acréscimos de sinal observados com a adição de BSA usando o TMFE. Contudo, considerando que a BSA é uma proteína globular provavelmente terá resíduos, por exemplo, de COO^- que poderão estabelecer com o Pb(II) algum tipo de interacção e, deste modo, permite uma maior acumulação de chumbo. Este efeito não foi observado com o PSS-TMFE porque o PSS é um polímero aniónico e, por isso, exerce forças de repulsão contra qualquer constituinte aniónico como o grupo COO^- .

6.8. Comparação entre os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com PSS e com Nafion

Formatted

Tomando em consideração que o eléctrodo de filme de mercúrio mais conhecido e utilizado em determinações de cátions metálicos em amostras naturais é o TMFE modificado com Nafion (NA-TMFE), as características dos eléctrodos PSS-TMFE desenvolvidos no presente trabalho foram comparadas com as do NA-TMFE, em termos de sensibilidade, morfologia, propriedades de troca iónica e de selectividade a tamanho molecular e propriedades anti-bloqueio.

6.8.1. Sensibilidade e morfologia dos filme finos de mercúrio modificados com Nafion

Foram, então, preparados eléctrodos de PSS-TMFE e de NA-TMFE por deposição de 6 mL de soluções poliméricas 25 mM em unidades monoméricas (*i.e.*, em grupos sulfónicos) originando revestimentos de $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$. As correspondentes concentrações mássicas superficiais dos depósitos são 4,8 e $25,7 \text{ } \mu\text{g mm}^{-2}$, respectivamente para o PSS e para o Nafion. As espessuras estimadas para os filmes de PSS e de Nafion são de cerca de 6 μm e 13 μm , respectivamente. O valor de densidade usado para o Nafion montado por adsorção foi de $1,98 \text{ g cm}^{-3}$ (Hoyer *et. al*, 1987, Dam *et. al*, 1995, Matysic *et. al*, 1997).

Em primeiro lugar, antes de se iniciarem os estudos de sensibilidade verificou-se se a densidade de carga de mercúrio depositada no eléctrodo de carbono vítreo modificado com o Nafion era a mesma obtida com o PSS, ou seja cerca de $7 \text{ } \mu\text{C mm}^{-2}$ (correspondente a um tempo de electrólise de 20 s, cf. secção 4.4.1). De facto, com o Nafion para se obter uma quantidade idêntica de densidade de carga teve que se estender o tempo de electrólise para o dobro, ou seja 40 s. Isto é indicativo de que haverá restrições à difusão do catião Hg^{2+} ao longo da camada de NA, e/ou de fraca capacidade de troca catiónica, comparativamente com o que acontece com o PSS. Note-se, assim, que para obter o mesmo número de grupos sulfónicos em cada revestimento, a espessura do eléctrodo modificado com NA é de, aproximadamente, o dobro do valor

estimado para o PSS. Considerando estes resultados, e para que as condições dos revestimentos com NA sejam o mais próximas possível em relação aos revestimentos com PSS, preparou-se, também, um segundo eléctrodo cujo revestimento apresentou aproximadamente a mesma espessura que para o eléctrodo com o PSS, ou seja, $5,9 \mu\text{m}$ correspondendo a $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ em unidades monoméricas (deposição a partir de $6 \mu\text{L}$ duma solução de NA $11,3 \text{ mM}$). A correspondente concentração mássica superficial deste depósito é de $11,6 \mu\text{g mm}^{-2}$. Neste caso, o tempo de deposição de electrólise do Hg é o mesmo usada para o PSS, 20 s (densidade de carga de cerca de 5 C mm^{-2}). Produziu-se, assim, um segundo eléctrodo de NA-TMFE de espessura idêntica mas com cerca de metade dos grupos sulfónicos, responsáveis pelo mecanismo de troca catiónica.

A figura 6.17 mostra voltamogramas ASV-SW para o chumbo (solução $60,0 \text{ nM}$ em NaCl $0,5 \text{ M}$) usando a metodologia NA-TMFE para as duas concentrações molares superficiais do filme de Nafion, de $10,6$ e $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$, e as metodologias TMFE, PSS-TMFE, em termos de comparação.

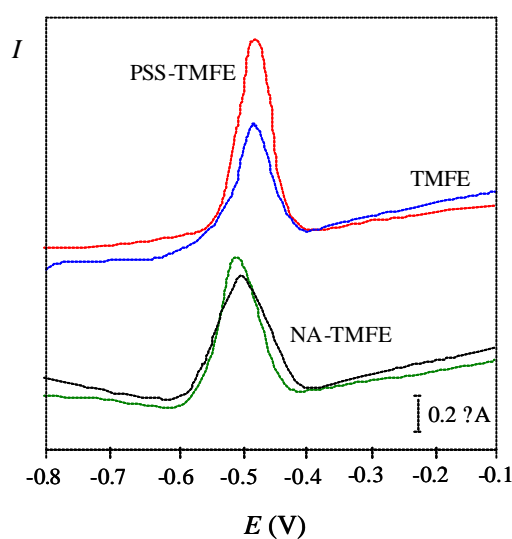


Fig. 6.17. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) (solução $60,0 \text{ nM}$ em NaCl $0,5 \text{ M}$) obtidos usando as metodologias TMFE (azul), PSS-TMFE (vermelho) e NA -TMFE (verde e preto com soluções de NA $11,6$ e 25 mM , respectivamente). Concentração molar superficial dos filmes de PSS e de NA: $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ e ($10,6$ e $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$), respectivamente. Outras condições iguais às da fig. 6.16.

Formatted

Formatted

A tabela 6.13 mostra, para as três metodologias, características dos sinais ASV-SW para o Pb(II) em termos de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$). Da observação da tabela nota-se que os sinais de chumbo sofreram um ligeiro deslocamento para potenciais mais negativos com o NA-TMFE comparando com as outras metodologias em estudo. Relativamente à resolução dos picos de chumbo, dada em termos de valor de $W_{1/2}$, com os dois tipos de eléctrodos de Nafion verifica-se que esta é inferior, especialmente para o eléctrodos de maior espessura (eléctrodo com 23,4 nmol mm⁻²), comparativamente aos outros dois tipos de eléctrodos, o PSS-TMFE e o TMFE convencional. Assim, conclui-se que, termodinamicamente, o processo de redissolução do chumbo é mais difícil com os eléctrodos quimicamente modificados com o Nafion e, para além disso, também existe um constrangimento cinético especialmente para o eléctrodo mais espesso, que é o eléctrodo onde existirão mais problemas de difusão do chumbo.

Formatted

Tabela 6.13. Valores de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) para a determinação ASV-SW de chumbo (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando as metodologias TMFE, PSS-TMFE e NA-TMFE.

Eléctrodo	TMFE	PSS-TMFE 23,4 ^a	NA-TMFE	
			10,6 ^a	23,4 ^a
E_p (V)	-0,46	-0,46	-0,49	-0,48
$W_{1/2}$ (mV)	60	60	75	78

Formatted

Formatted

^a Valores de concentração molar superficial dos filmes de PSS e de NA (nmol mm⁻²). Outras condições iguais às da tabela 6.12.

A comparação dos desempenhos analíticos para os vários eléctrodos modificados quimicamente está apresentada na tabela 6.14 que apresenta os valores da calibração obtidos para os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS (23,4 nmol mm⁻²), e com o NA (10,6 e 23,4 nmol mm⁻²) e para o TMFE convencional, para comparação.

Tabela 6.14. Valores de calibração para a determinação ASV-SW^a do Pb (2,00 a 10,0 x 10⁻⁸ M) com o PSS-TMFE, NA-TMFE e TMFE convencional usando o GCE_I . Densidades de carga de mercúrio entre 5 e 7 $\mu C mm^{-2}$.

Formatted

Eléctrodo	Conc. molar superf. filme (nmol mm ⁻²)	Espessura (μm)	Declive ^b (AM ⁻¹)	r ^c N= 5	l.d. ^d (nA)
PSS-TMFE	23,4	6,0	16,20 \pm 0,03	0,9998	0,26
NA -TMFE	23,4	13	10,92 \pm 0,04	0,9998	0,52
	10,6	5,9	11,30 \pm 0,03	0,9997	0,44
TMFE	-----	-----	8,9 \pm 0,6	0,9998	0,41

^a Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW: $a= 25$ mV, $f= 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹; ^b Incluindo desvios padrões; ^c $p < 0,05$ para todas as calibrações; ^d calculado como 3σ .

Para todos os eléctrodos obtiveram-se boas curvas de calibração para o chumbo. Nota-se um aumento significativo de sensibilidade (43-49 %) para os eléctrodos revestidos com o PSS, comparando com ambos os eléctrodos revestidos com o NA. No entanto, todos os eléctrodos revestidos com os polímeros PSS e NA mostraram melhorias de sensibilidade ao chumbo, comparando com o eléctrodo TMFE convencional. Os limites de detecção obtidos para todos os eléctrodos apesar de serem da mesma ordem de grandeza, cerca de 0,3 - 0,5 nM (3σ), para o PSS-TMFE o valor obtido foi o menor. Os valores de RSD relativos a seis medições seguidas de $I_{p(Pb)}$ para o conjunto de soluções padrão utilizado variaram entre 0,6 e 2,6 % para os NA-TMFE e 0,5 e 1,5 % para os PSS-TMFE. Estes resultados evidenciam, uma vez mais, a melhoria do desempenho dos eléctrodos de filme fino de mercúrio revestidos com PSS para as determinações ASV. Contudo, para os dois eléctrodos de NA-TMFE, a duplicação do número de grupos sulfónicos responsáveis pela troca catiónica (*i.e.* a quantidade de NA) não levou ao aumento da sensibilidade, devido, muito provavelmente, ao aumento da espessura. É de realçar que, para os revestimentos de NA utilizados no presente trabalho, com espessuras relativamente elevadas e preparados simplesmente por diluição com metanol da solução comercial de NA115, os resultados obtidos na determinação ASV do Pb estão de acordo com os apresentados por Buckova e seus colaboradores (Buckova *et. al*, 1996), evidenciando não haver restrições significativas à difusão do ião chumbo. Por outro lado, em trabalhos publicados com o NA-TMFE,

aplicando o NA misturado com a di-metilformamida (Dam *et. al.*, 1995, Brett *et. al.*, 1996) e com de espessuras superiores a 1 μm , se constatou que este tipo de eléctrodo sofria problemas de difusão e por isso, havia um decréscimo dos sinais analíticos de metais, especialmente para o Cd, em relação aos resultados que obtiveram com o TMFE convencional.

Formatted

As inspecções com microscopia electrónica de varrimento realizadas ao Nafion com uma concentração molar superficial do filme de 10,6 nmol mm^{-2} (figura 6.18) indicam que a camada de Nafion é mais compacta que o revestimento de PSS (*cf.* fig. 6.11). Na realidade, produziu-se uma estrutura muito densa, com muito pouca rugosidade. A estrutura observada tem algumas semelhanças com outro revestimento de Nafion preparado por outros autores, embora com um valor de espessura bastante inferior, cerca de 1 μm (Matysik *et. al.*, 1997).

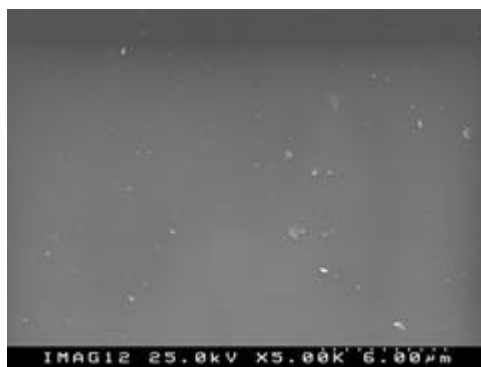


Fig. 6.18. Microscopia de varrimento electrónico ($\times 5000$) para o Nafion com uma concentração molar superficial do filme de 10,6 nmol mm^{-2} .

As diferenças nas características morfológicas dos revestimentos de PSS e de Nafion explicam, pelo menos parcialmente, as variações observadas nas respostas de corrente de pico para o chumbo; quanto mais denso for o polímero, mais restrita será a difusão catiónica. Por outro lado, olhando para a capacidade de troca catiónica dos dois polímeros, Hoyer *et al.* (Hoyer *et. al.*, 1987) estimou que cerca de 5%, da corrente total do pico de chumbo, cádmio e cobre se deveu à acumulação por troca catiónica do

polímero de Nafion (filmes com 2 μm de espessura). Esse foi um valor muito baixo comparado com valores obtidos de 30-40% para o PSS no presente trabalho (*cf.* tabela 6.6). Este resultado deve-se ao facto das unidades monoméricas para os dois polímeros serem diferentes. O eléctrodo revestido com o PSS contém 4,8 mmols de SO_3^- por grama, enquanto que para o revestimento com Nafion esse valor é cerca de 5 vezes inferior. Então, o PSS apresenta uma estrutura menos compacta, com mais grupos sulfónicos (por grama) disponíveis para interagirem com catiões.

Todas as considerações ditas anteriormente, apoiadas pelos resultados experimentais, fornecem uma explicação para a elevada capacidade de troca catiónica e para um aumento da sensibilidade dos eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS para a metodologia ASV.

6.8.2. Propriedades de troca iónica e de selectividade ao tamanho molecular dos revestimentos com o Nafion

Do mesmo modo que com os eléctrodos de carbono vítreo revestidos com PSS (*cf.* secção 6.6) foram realizadas experiências de voltametria cíclica com eléctrodos de GC revestidos com diferentes quantidades de Nafion (10,6, 21,2, 31,8 e 42,4 nmol mm^{-2}) usando substâncias electroactivas de forma a se obter mais informações sobre as propriedades de troca iónica e de selectividade a tamanho molecular do revestimento de Nafion. Neste conjunto de experiências não se formaram filmes de mercúrio.

Formatted

As espécies electroactivas seleccionadas foram as mesmas usadas com o PSS: o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, o ácido-L(+)-ascórbico, o ácido úrico e a dopamina.

Para todos os revestimentos de NA, não foram detectados picos das espécies electroactivas, à excepção da dopamina (para todos os valores de concentração de polímero usados). O mesmo aconteceu para as outras três espécies negativas com uma concentração molar superficial do filme de Nafion de 10,6 nmol mm^{-2} (ver fig. 6.19 e fig. 6.20). Para a mesma concentração molar superficial do filme de NA e de PSS, o primeiro tem uma massa (espessura) superior e ainda por cima tem uma morfologia diferente da do PSS (bastante mais densa), o que leva realmente a uma grande exclusão

aniónica (maior até do que para o PSS de concentração $93,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ com cerca de 10? mais grupos sulfónicos).

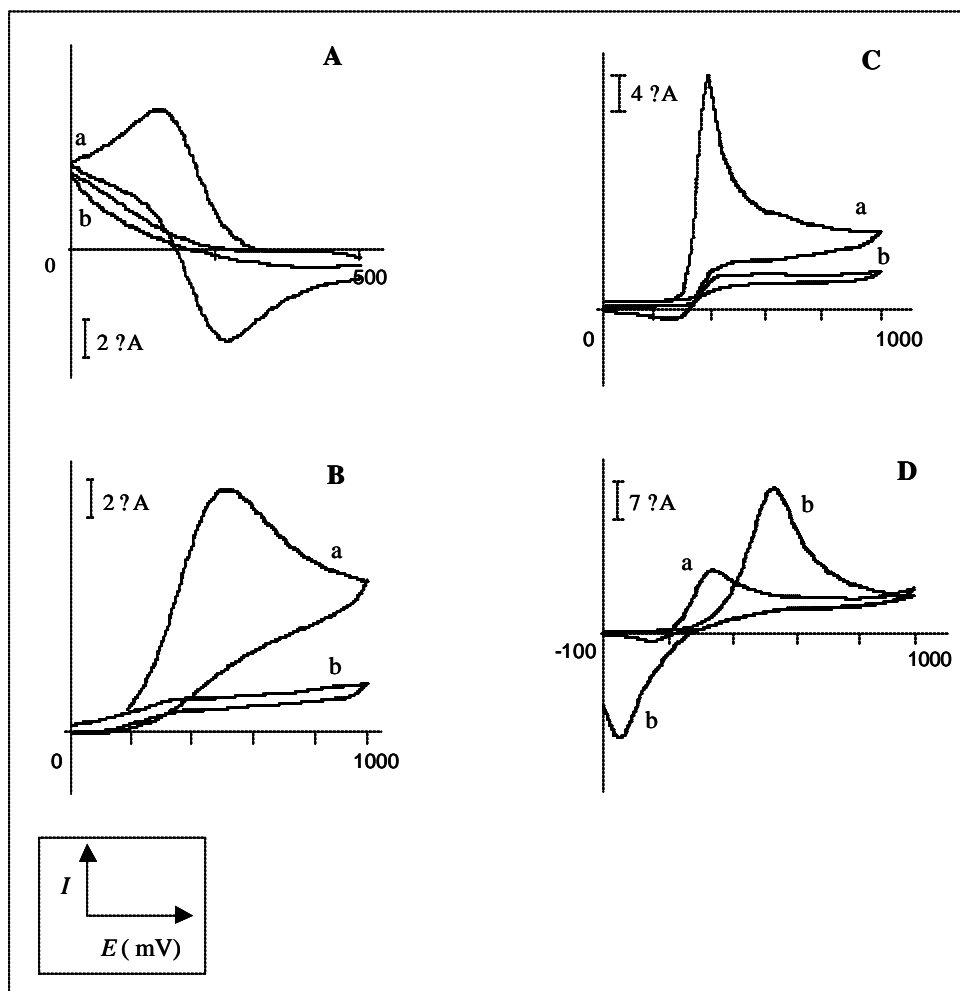


Figura 6.19. Voltamogramas cíclicos de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (A), ácido-L(+)-ascórbico (B), ácido úrico (C) e dopamina (D) (soluções 1mM em tampão fosfato pH 7) no GCE (a) e no GCE revestido com Nafion (b). Concentração molar superficial do filme de NA: $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ (A, B e C) e $31,8 \text{ nmol mm}^{-2}$ (D). Outras condições experimentais como na fig. 6.13.

Deleted: ¶

Estes resultados mostram que o Nafion, que é um filme carregado negativamente, exclui na totalidade, para concentrações superiores a $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$, todas as substâncias carregadas negativamente, quer contenham elevada carga aniónica

e moderado peso molecular, como é o caso do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (MW 212) ou baixa carga iónica e moderados pesos moleculares, como é o caso o ião ascorbato e o ião urato (MW de 176 e 168, respectivamente). Então, a exclusão será devida, maioritariamente, à exclusão por tamanho molecular das membranas de Nafion, o que está de acordo com a morfologia muito densa destas membranas, (mas pode também incluir o efeito de selectividade electrostática, embora, muito provavelmente com muito menor influência). Provavelmente, as camadas de Nafion apresentam um peso molecular de limite de exclusão, L_{excl} , abaixo de 168. Note-se que os voltamogramas apresentados na figura 6.19 para o ácido ascórbico e para o ácido úrico com o TMFE revestido com o NA apresentam um patamar de corrente, ou seja, os voltamogramas têm um formato típico dum estado estacionário denotando, deste modo, a existência de problemas de difusão.

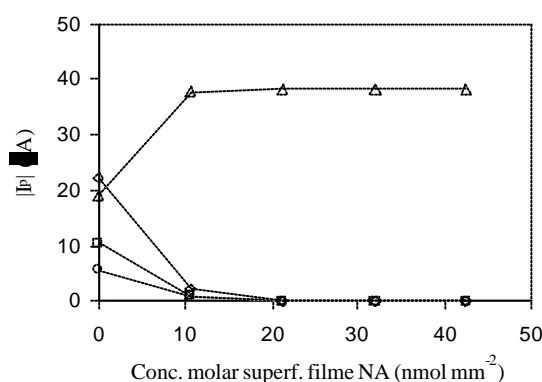


Fig. 6.20. Efeito da quantidade de Nafion no GC na corrente de pico catódica do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (círculos), ácido-L(+)-ascórbico (quadrados), ácido úrico (diamantes) e dopamina (triângulos). Condições experimentais como na fig. 6.19.

A exclusão do anião ascorbato por eléctrodos revestidos com o NA já foi documentada por Pariente e seus colaboradores (Pariente *et. al*, 1994). Por essa razão, com o eléctrodo de carbono vítreo modificado com o Nafion é possível fazer determinações selectivas da dopamina na presença de iguais quantidades de ascorbato e de urato, independentemente da concentração molar superficial do filme de Nafion utilizada (10,6 a 42,4 nmol mm⁻²), pois correspondem a filmes espessos (5,9 a 23,6 μm).

Outros autores (Wang and Golden, 1989, Zen and Chen, 1997) utilizaram filmes de NA em determinações analíticas de dopamina em fluidos biológicos. Note-se que com o PSS (*cf.* secção 6.6) não foi possível excluir na totalidade os aniões ascorbato e urato, o que foi explicado pelo facto desses revestimentos serem muito menos densos do que os de NA.

Para a espécie catiónica dopamina, foi observado um acréscimo de corrente de pico (*cf.* fig. 6.19D e fig. 6.20) para a concentração molar superficial do filme de Nafion de $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$, demonstrando a incorporação desta espécie catiónica no filme de Nafion. Para os filmes mais espessos o sinal manteve-se constante. Então, fez-se sentir um efeito de selectividade ao tamanho molecular. Note-se que, embora I_p tenha aumentado, a oxidação da dopamina ocorreu a potenciais bastante mais positivos que os potenciais obtidos sem revestimento denotando que, a oxidação foi termodinamicamente mais difícil, contrariamente aos resultados obtidos com o PSS (*cf.* figura 6.13) evidenciando, mais uma vez, os problemas de difusão da dopamina ao longo das camadas poliméricas de NA.

Comparando o Nafion com o PSS em termos selectividade a tamanho molecular, o revestimento de Nafion, devido à sua própria morfologia, é mais eficiente que o PSS, para concentrações molares superficiais do filme de NA superiores a $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$, principalmente se se quiser fazer determinações de dopamina na presença dos iões ascorbato e urato.

6.8.3. Propriedades anti-bloqueio dos filmes finos de mercúrio modificados com Nafion

As capacidades anti-bloqueio dos eléctrodos NA-TMFE (quantidade de Nafion $11,3 \text{ ?g mm}^{-2}$ ou $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$) contra vários tensioactivos também foram avaliadas. Os tensioactivos foram os mesmos que os usados com os eléctrodos de PSS-TMFE: Triton X-100, SDS, agar, poli(alilamina) hidroclorada (PAAHC), albumina do soro bovino (BSA) e hiamina (HYA). A figura 6.21 apresenta as variações das alturas de pico ASV para o chumbo na presença de quantidades crescentes de tensioactivos com o NA-TMFE.

Deleted:

O eléctrodo revestido com Nafion consegue eliminar na totalidade todos os tensioactivos à excepção da hiamina que produziu um maior decréscimo do valor de $I_{p(Pb)}$, para o valor de concentração de hiamina de 25 ppm, de 58 % em relação ao valor obtido sem adição de tensioactivo. Mesmo assim, contrariamente ao o que aconteceu usando o TMFE convencional e o PSS-TMFE, a hiamina não conseguiu bloquear completamente o eléctrodo. Esta melhoria dos resultados tem a ver com a própria estrutura do Nafion no carbono vítreo que, como se viu anteriormente, é muito densa e de baixa porosidade. Por essa razão há uma maior dificuldade de difusão e de transporte de massa ao longo da camada polimérica. Apesar da estrutura apertada da camada de Nafion, a hiamina conseguiu atravessar o polímero, em alguma percentagem, devido à sua própria conformação estrutural, como explicado anteriormente para o PSS, que deve facilitar em alguma extensão o seu transporte através dos revestimento poliméricos aniónicos.

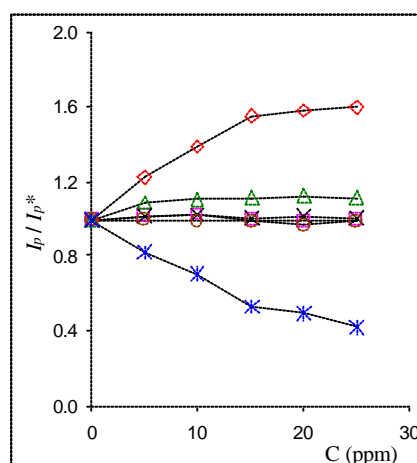


Fig. 6.21. Efeito dos tensioactivos na corrente de pico de redissolução para o chumbo, I_p , expressa com corrente normalizada em relação ao valor obtido na ausência de tensioactivo, I_p^* , com o NA-TMFE. Triton X-100: diamantes; SDS: quadrados; agar: triângulos; PAAHC: cruzes; BSA: círculos e HYA: estrelas. Concentração molar superficial do filme de NA: $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$. Outras condições experimentais como as da fig. 6.15.

Em relação aos outros tensioactivos houve um forte efeito de exclusão molecular que é bastante notório pelo facto das variações dos valores obtidos com e sem adição de

tensioactivo serem mínimas, à excepção do Triton X-100 e do agar que sofreram um ligeiro acréscimo. Com o Triton X-100 houve um acréscimo dos valores de chumbo à medida que se aumentava a concentração deste tensioactivo. Estes aumentos no sinal ASV de chumbo com a adição de Triton X-100 também foram observadas por alguns autores (Dam *et. al*, 1995, Brett *et. al*, 1999) e foram explicados devido ao facto de haverem interações específicas entre o Triton X-100 e o ião chumbo, ou seja, o Triton X-100 que se encontra imobilizado na parte hidrofóbica do filme de Nafion tem a capacidade de complexar o Pb(II).

Considerando que a HYA não bloqueou na totalidade o NA-TMFE como aconteceu para o PSS-TMFE, aumentou-se aproximadamente para o dobro ($23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$) a quantidade de NA usada para revestir o eléctrodo de carbono vítreo de forma a verificar se se consegue excluir na totalidade a HYA. A figura 6.22 apresenta as variações das alturas de pico ASV para o chumbo na presença de quantidades crescentes de HYA com o NA-TMFE usando $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ de NA e $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$, em termos de comparação.

Deleted: ¶

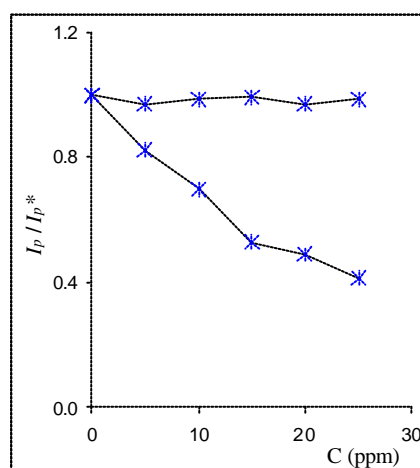


Fig. 6.22. Efeito do tensioactivo HYA na corrente de pico de redissolução para o chumbo, I_p , expressa com corrente normalizada em relação ao valor obtido na ausência de tensioactivo, I_p^* , com o NA-TMFE. Concentração molar superficial do filme de Nafion $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ (linha a cheio) e $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ (linha a tracejado). Outras condições experimentais como as da fig. 6.15.

Como se pode observar, revestindo o eléctrodo de carbono vítreo com uma camada de NA mais espessa é possível discriminar na totalidade os efeitos da HYA. Já vimos na secção 6.8.1 que a utilização da quantidade de NA de $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ produz um ligeiro abaixamento de sensibilidade ao chumbo em relação ao valor obtido usando $10,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ de NA, mas em termos de capacidade anti-bloqueio contra tensioactivos torna-se bastante mais eficaz devido à sua estrutura ser bastante densa.

Os filme de Nafion comparativamente aos de PSS, apesar de não serem tão sensíveis ao Pb(II) e dos resultados não serem tão reprodutíveis, nem com tão boa repetibilidade mostraram uma grande capacidade anti-bloqueio, inerente, provavelmente, ao facto do Nafion ter uma estrutura muito densa. Assim, este tipo de modificação do TMFE será bastante mais adequado, especialmente quando as análises envolvem amostras contendo elevados teores de matéria orgânica (tensioactivos) dissolvida. Outros autores, usando concentrações molares superficiais do filme de Nafion diferentes correspondendo a valores de espessura entre 1 e $4 \text{ }\mu\text{m}$, ou seja, um pouco mais baixos que o valor usado na presente tese, $6 \text{ }\mu\text{m}$, chegaram precisamente à mesma conclusão em relação à eficiência deste polímero a eliminar algumas substâncias tensioactivas em amostras com matrizes muito complexas (Vanicková *et. al*, 1994, Dam *et. al*, 1995, Bucková *et. al*, 1996, Matysik *et. al*, 1997, Brett and Fungaro, 2000)

6.9. Validação do método PSS-TMFE para a determinação de chumbo e cobre em água do mar

A validação das determinações ASV, usando o TMFE modificado com PSS, foi testada analisando cobre e chumbo em água do mar certificada, NASS-5, de acordo com as condições apresentadas na tabela 4.5.

A figura 6.23 mostra voltamogramas ASV-SW, usando o TMFE revestido com PSS, da amostra de NASS-5 e das adições de padrão de Cu e de Pb. Note-se, para a mesma amostra de água do mar NASS-5, a semelhança em termos de forma entre estes voltamogramas e os voltamogramas apresentados na figura 5.22 para o TMFE produzido em meio de tiocianato. No entanto, a altura relativa entre o $I_{p(\text{Cu})}$ e o $I_{p(\text{Pb})}$ varia. Para o TMFE produzido em meio de tiocianato $I_{p(\text{Cu})} / I_{p(\text{Pb})} = 4$ enquanto que, para

o PSS-TMFE $I_{p(\text{Cu})} / I_{p(\text{Pb})} = 6$ denotando que o cobre é mais eficazmente acumulado pelo PSS do que o chumbo.

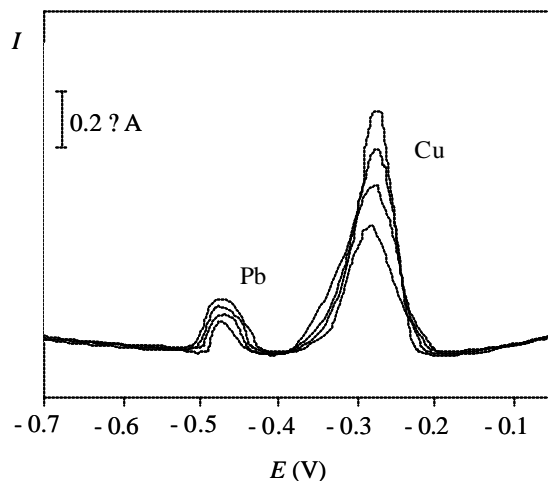


Fig. 6.23. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada de uma amostra de água do mar, NASS-5, usando o TMFE revestido com PSS. As curvas correspondem à amostra e a três adições de padrão (0,50, 1,00 e 1,50 nM para o Pb e 1,00, 2,00 e 3,00 nM para o Cu). Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V. O tempo de acumulação foi de 180 s a -0,8 V, $f = 50$ Hz, $a = 25$ mV. Concentração molar superficial do filme de PSS: $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$. Revestimentos de PSS no GCE_l .

A tabela 6.15 mostra os dados relativos às três rectas utilizadas para determinar a concentração de Cu na água NASS-5. A concentração de cobre obtida foi $4,64 \pm 0,28$ nM ($N = 3$). Para avaliar se haviam diferenças significativas entre o valor obtido com o valor certificado, $4,67 \pm 0,72$ nM, aplicou-se mais uma vez o teste t de Student ($\alpha = 0,05$; bilateral) (Miller and Miller, 2000) à concentração de Cu obtida no material de referência e à do valor certificado, verificando-se que os valores não eram significativamente diferentes, com um grau de confiança de 95%.

Tabela 6.15. Resultados de calibração relativos à determinação de Cu numa amostra de NASS-5 pelo método de adição de padrão, para três réplicas.

Réplica	m (A M ⁻¹)	b (nA)	r $N=3$	[Cu] _{NASS-5} ? S_{XE}^a (nM)
1	188,4	922,1	0,9992	4,89 ? 0,21
2	210,2	912,5	0,9995	4,34 ? 0,18
3	195,9	920,7	0,9991	4,70 ? 0,22

^adeterminado segundo Miller e Miller (Miller and Miller, 2000)

A quantidade de chumbo também foi quantificada. A tabela 6.16 mostra os dados relativos às três rectas utilizadas para determinar a concentração de Pb na amostra de água do mar certificada, NASS-5.

A concentração de chumbo obtida foi de 0,12 ? 0,08 nM ($N=3$), que é cerca de 3 vezes o valor certificado (0,04 nM). Apesar de se terem tido cuidados em termos de manuseamento da amostra e de lavagem adequada do material de laboratório, os níveis de chumbo nos brancos no nosso laboratório continuavam bastante elevados, tal como aconteceu nas experiências usando o TMFE com adição de tiocianato (ver secção 4.1.5.3), e desse modo não permite análises ao nível dos 10⁻¹¹ M.

Tabela 6.16. Resultados de calibração relativos à determinação de Pb numa amostra de NASS-5 pelo método de adição de padrão, para três réplicas.

Réplica	m (A M ⁻¹)	b (nA)	r $N=3$	[Pb] _{NASS-5} ? S_{XE}^a (nM)
1	321,5	61,08	0,9990	0,19 ? 0,01
2	308,2	13,25	0,9991	0,043 ? 0,005
3	317,4	38,09	0,9995	0,12 ? 0,03

^adeterminado segundo Miller e Miller (Miller and Miller, 2000)

Validado o método para a determinação de metais pesados em amostras de água do mar testou-se a aplicabilidade do método PSS-TMFE nas determinações ASV-SW

de chumbo e cobre total em amostras estuarinas com salinidade variada (ver secção 8.2.1) e numa amostra contendo pouca matéria orgânica (ver secção 8.2.2). Em ambas as aplicações verificou-se que, com a metodologia PSS-TMFE, houve uma melhoria da sensibilidade aos metais em estudo e da reprodutibilidade das determinações ASV, comparando com os resultados obtidos com o eléctrodo de filme fino de mercúrio convencional.

6.10. Apontamentos finais

Ao longo deste capítulo mostraram-se todas as potencialidades da utilização de eléctrodos de filme fino de mercúrio, produzidos *ex-situ*, modificados quimicamente com PSS. Os filmes de PSS que se formam na superfície do GC são bastante estáveis física e mecanicamente, proporcionando, desse modo, a protecção do filme de mercúrio que se forma por baixo da camada de PSS.

Em relação aos eléctrodos de filme de mercúrio convencionais, a utilização de um revestimento de PSS no GC melhora não só a formação do filme fino de mercúrio levando a grandes quantidades de mercúrio depositadas, como também a sensibilidade ao chumbo e a repetibilidade e reprodutibilidade das determinações ASV.

Filmes de PSS mais finos que cerca de 12 μm não apresentam restrições à difusão do chumbo e, além disso, o filme é capaz de pré-concentrar cations devido a interacções electrostáticas, nomeadamente por um mecanismo de troca iónica.

Todos os revestimentos de PSS apresentam uma estrutura bastante livre e esponjosa e são mecanicamente estáveis e insolúveis em solução aquosa de força iónica relativamente elevada. Estas características são, provavelmente, consequência da conformação enrolada das cadeias poli-iónicas de PSS que se formam durante o processo de evaporação do solvente, e que se mantém ao longo do processo de montagem.

A morfologia típica dos revestimentos de PSS irá, certamente, facilitar o transporte catiónico através da superfície do eléctrodo e, por outro lado, irá proporcionar interacções mais eficientes dos cations com os grupos sulfónicos imobilizados no polímero. De facto, com o eléctrodo de filme de mercúrio revestido com o PSS houve

um aumento significativo na sensibilidade das determinações ASV de Pb, comparativamente com o TMFE (82 %) e com os eléctrodos revestidos com o NA (43-49 %).

Os revestimentos com PSS são selectivos à carga, como seria de esperar para polielectrólitos de troca catiónica e são também selectivos ao tamanho molecular. Para filmes de cerca de 18 μm de espessura (*i.e.*, cerca de 70 nmol mm⁻²) o peso molecular de limite de exclusão é de cerca de 190.

Os eléctrodos revestidos com o PSS também mostraram ser bastante mais eficientes que os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais contra o bloqueio de vários tensioactivos, à excepção da hiamina provavelmente devido à sua conformação linear e à presença de um grupo catiónico perto do fim da cadeia da molécula que deve ter facilitado o seu transporte através do revestimento de PSS.

Em relação ao factor selectividade a tamanho molecular, o revestimento polimérico com Nafion de 6 μm de espessura mostrou ser um pouco mais eficiente em termos de impermeabilização da membrana a substâncias, tais como o ião ascorbato e o ácido úrico permitindo desse modo a determinação de dopamina. Para além disso, a metodologia NA-TMFE provou que funciona muito melhor que a metodologia PSS-TMFE na eliminação de tensioactivos possibilitando a análise em amostras reais bastante complexas às custas duma diminuição da sensibilidade ASV. Caso a eliminação de tensioactivos na ASV seja o factor mais importante (e quando a concentração de metais não é muito baixa) é preferível usar a metodologia NA-TMFE. No entanto, se os dois factores (eliminação de tensioactivos e sensibilidade) são importantes então, o PSS-TMFE é decididamente preferível.

A validade das determinações ASV usando a metodologia PSS-TMFE (ver anexo II) foi testada por quantificação de cobre em água do mar certificada, NASS-5.

6.11. Referências

- Aldrich, *Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment* 2003-2004, pp. 1448
- Belitz, H.-D., Grosh, W., *Food Chemistry*, 1999, Springer, 2nd Ed., Germany, pág. 284
- Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., Matasyk, F.-M., Matasyk, S., Kumbhat, S., *Nafion-coated mercury thin-film electrodes for batch-injection analysis with anodic stripping voltammetry*, *Talanta*, 43 (1996) 2015
- Brett, C. M. A., Fungaro, D. A., *Modified electrode voltammetric sensors for trace metals in environmental samples*, *J. Braz. Chem. Soc.*, 11 (2000) 298
- Brett, C. M. A., Fungaro, D. A., Morgado, J. M., Gil, M. H., *Novel polymer-modified electrodes for batch injection sensors and application to environmental analysis*, *J. Electroanal. Chem.*, 468 (1999) 26
- Bucková, M., Vanicková, M., Labuda, J., *Some analytical properties of the Nafion-coated mercury film electrode*, *Chem. Papers*, 50 (1996) 279
- Cho, J., Char, K., Kim, S.-Y., Hong, J.-D., Kim, D. Y., Lee, K.-B., *Change in electrical characteristics of poly(p-phenylene vinylene)-based self-assembled devices by addition of ionic salt to poly(sodium 4-styrenesulfonate)*, *Synth. Met.*, 124 (2001) 415
- Dam, M. E. R., Thomsen, K. N., Pickup, P. G., Schroder, K. H., *Comparative study of polymer-coated mercury film electrodes for voltammetric analysis of lead and cadmium in the presence of surfactants*, *Electroanal.*, 7 (1995) 70
- Durst, R. A., Baumner, A. J., Murray, R. W., Buck, R. P., Andrieux, C. P., *Chemically modified electrodes: recommended terminology and definitions (IUPAC Recommendations 1997)*, *Pure & Appl. Chem.*, 69 (1997) 1317
- Frenzel, W., *Mercury films on glassy carbon support: attributes and problems*, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 123
- Gao, Z., Chen, B., Zi, M., *Voltammetric determination of dopamine in the presence of ascorbic acid at over-oxidized polypyrrole-indigo carmine filme-coated electrodes*, *Analyst*, 119, 1994, 459
- Hoyer, B., Florence, T. M., Batley, G. E., *Application of polymer-coated glassy carbon electrodes in anodic stripping voltammetry*, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 1608
- Lehninger, A. L., *Bioquímica*, 1997, Editora Edgard Blucher, Lda, Vol. 1, Brasil, Cap. 13

Lvov, Y., Ariga, K., Onda, M., Ichinose, I., Kunitake, T., *A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and polycation*, Colloids and Surf. A, 146 (1999) 337

Matysik, F.M., Matysik, S., Brett, A. M. O., Brett, C. M. A., *Ultrasound-enhanced anodic stripping voltammetry using perfluorosulfonated ionomer-coated mercury thin-film electrodes*, Anal. Chem., 69 (1997) 1651

Merck, *Chemicals Reagents Catalogue*, 1999-2000, pág. 718, 1287

Miller, J. C., Miller, J. N., *Statistics for Analytical Chemistry*, 1993, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 3rd Edition, Great Britain, Cap. 3.

Mizutani, F., Yabuki, S., Hirata, Y., *Amperometric biosensors using Poly-L-lysine / Poly(styrenesulfonate) membranes with immobilized enzymes*, Denki Kagaku, 12 (1995) 1100

Nalwa, H. S., *Handbook of Surf. and Interfaces of Mater.*, Vol. 3, Chapter 4, Lvov, Y., *Thin film nanofabrication by alternate adsorption of polyions, nanoparticles, and proteins*, 2001, Academic Press, USA, pág. 174

Formatted

Nelson, D. L., Cox, M. M., *Lehninger Principles of Biochemistry*, 2000, Worth Publishers, 3rd Ed., USA, pág. 134 e 175

Pariante, F., Alonso, J. L. and Abruna, H. D., *Chemically modified electrode for the selective and sensitive determination of nitric oxide (NO) in vitro and in biological systems*, J. Electroanal. Chem., 379 (1994) 191

Formatted

Sigma-Aldrich Catalogue, Ref. Product Number 24,305-1, 2002

Smith, R. M., Martell, A. E., *Critical stability constants*, 1989, Vol. 6, Second supplement, Plenum Press, New York

Formatted

Stuliková, M., *The deposition and stripping of mercury on a glassy carbon rotating disk electrode*, J. Electroanal. Chem., 48 (1973) 33

Ugo, P., Moretto, L. M. Mazzocchin, G. A., *Ion-exchange voltammetry of copper ions in chloride media at glassy carbon electrodes modified with polycationic ionomers*, Anal. Chim. Acta, 3 (2002) 917

Formatted

Ugo, P., Zangrando, V., Moretto, L. M., Brunetti, B., *Ion-exchange voltammetry and electrocatalytic sensing capabilities of cytochrome c at polyestersulfonated ionomer coated glassy carbon electrodes*, Biosens. Bioelectr., 17 (2002) 479

Vanicková, M., Labuda, J., Paulovivová, E., Fiserá, M., *Performance of the nafion-coated mercury film electrode in the determination of heavy metals in samples containing surfactants*, Chem. Anal. (Warsaw), 39 (1994) 615

Formatted

Zen, J.-M., Chen, P.-J., *A selective voltammetric method for uric acid and dopamine detection using clay-modified electrodes*, Anal. Chem., 69 (1997) 5087

Zen, J.-M., Wu, J.-W., *A voltammetric method for the determination of lead (II) at a poly(4-vinylpyridine)/mercury film electrode*, Anal. Chem., 68 (1996) 3966

Zook A., Leddy J., *Density and solubility of nafion: recast, annealed, and commercial films*, Anal. Chem., 68 (1996) 3793

Wang, J., Golden, T., *Permselective and ion-exchange properties of Eastman-AQ polymers on glassy carbon electrodes*, Anal. Chem., 61 (1989) 1397

Formatted

Wang, J., Hutchins-Kumar, L. D., *Cellulose acetate coated mercury film electrodes for anodic stripping voltammetry*, Anal. Chem., 58 (1986) 402

Wu, H. P., *Nature and Stability of mercury thin films on glassy carbon electrodes under fast-scan anodic stripping voltammetry*, Anal. Chem., 66 (1994) 3151

7. Eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com poly-L-lisina (PLL) e poli(4-estirenosulfonado de sódio) (PSS)

No capítulo anterior desenvolveram-se novos eléctrodos de filme fino de mercúrio, produzidos *ex-situ*, modificados quimicamente com o polímero aniónico PSS e demonstrou-se a sua aplicabilidade em determinações ASV. Neste capítulo são apresentados os resultados relativos ao desenvolvimento de revestimentos mistos, de PSS com poli-L-lisina (PLL)²², um poliaminoácido catiónico, para modificação dos eléctrodos de filme fino de mercúrio. Construi-se, assim, um TMFE modificado com estes dois polímeros de cargas opostas, designado por PLL/PSS-TMFE. Pretendeu-se estudar o comportamento desses eléctrodos em termos de sensibilidade a metais pesados, reprodutibilidade e repetitibilidade das medições analíticas, capacidade anti-bloqueio contra tensioactivos, capacidade de acumulação de metais pesados e selectividade a espécies químicas por tamanho e/ou por interações electrostáticas. Para além disso, será feita ainda uma caracterização morfológica dos filmes mistos PLL/PSS com apresentação de fotografias SEM.

7.1. Desempenho analítico do eléctrodo de filme fino de mercúrio revestido com PLL e PSS

Antes de se testar o desempenho analítico dos eléctrodos PLL/PSS-TMFE procedeu-se à escolha da concentração molar superficial do filme, em unidades monoméricas de PLL, mantendo a concentração molar superficial de PSS no valor utilizado anteriormente (23,4 nmol mm⁻²). Assim sendo, e de forma a avaliar como a concentração molar superficial do filme conjunto de PLL/PSS afecta não só a quantidade de mercúrio depositada no eléctrodo de carbono vítreo, como também a resposta ASV ao chumbo, foram feitos dois conjuntos de experiências com quatro concentrações superficiais molares diferentes do filme do polímero catiónico PLL. Os valores da concentração molar total superficial do filme de polímero usado (em unidades monoméricas) corresponde à soma das concentrações superficiais do filme de

Formatted

²² A figura 3.9 mostra uma representação esquemática da sua estrutura

PLL e de PSS, r_M é a razão molar entre os revestimentos de PLL e de PSS e corresponde à razão entre grupos positivos e negativos e encontram-se na tabela 7.1. Analisaram-se, então, situações extremas de excesso de cargas positivas no filme misto e de excesso de cargas negativas. Quanto à espessura destes filmes mistos, ela deve aumentar com o aumento da concentração molar total mas, tanto quanto se sabe, não é conhecido o valor da densidade da PLL usada e, portanto, não é possível estimar a espessura.

Tabela 7.1. Valores da concentração molar superficial e da concentração mássica superficial (entre parêntesis: $\mu\text{g mm}^{-2}$) para cada um dos polímeros individuais usados e para a soma dos dois polímeros no filme depositado, e valores da razão molar (r_M) entre PLL e PSS.

Conc. molar superficial do filme ^a (nmol mm ⁻²)			
PLL	PSS	PLL/PSS	$r_M \left(\frac{\text{PLL}}{\text{PSS}} \right)$
9,3 (1,4)	23,4 (4,8)	32,7 (6,2)	0,4
18,7 (2,8)		42,1 (7,6)	0,8
31,2 (4,7)		54,6 (9,5)	1,3
62,4 (9,5)		85,8 (14,3)	2,7

^a Em unidades monoméricas.

Os filmes de mercúrio foram preparados pela abordagem *ex-situ*, de acordo com as condições apresentadas na secção 4.4.1, por electrodeposição através dos revestimentos poliméricos de PLL/PSS.

7.1.1. Medições da carga voltamétrica de mercúrio para diferentes eléctrodos de PLL/PSS-TMFE

A tabela 7.2 mostra a caracterização dos filmes de mercúrio para eléctrodos revestidos com concentrações molares superficiais crescentes de PLL/PSS. Nota-se que, à medida que aumenta a quantidade de PLL, visto que a de PSS se mantém constante, a carga de mercúrio depositada no carbono vítreo diminui consideravelmente.

Tabela 7.2. Caracterização dos filmes de mercúrio modificados com várias concentrações molares superficiais do filme de PLL/PSS, respectivos valores de r_M (entre parêntesis) e apresentação dos valores obtidos com o TMFE e com o PSS-TMFE.

	PLL/PSS (nmol mm ⁻²)				PSS ^b (nmol mm ⁻²)	TMFE ^b
	32,7 (0,4)	42,1 (0,8)	54,6 (1,3)	85,8 (2,7)	23,4 ^b	0 ^b
Q_{Hg}^a (?C)	40,81	35,49	28,00	19,21	47,24	31,23
RSD (%)	4,2	3,6	4,5	5,5	3,34	7,56
q_{Hg} (?C mm ⁻²)	6,36	5,53	4,36	2,99	7,36	4,87

^a 5 réplicas de medições voltamétricas de carga do pico de redissolução do mercúrio, obtidas por LSV a 250 mV s⁻¹; ^b Ver tabela 6.1

Para a concentração molar superficial do filme de PLL/PSS com 32,7 nmol mm⁻² ($r_M=0,4$), o valor de q_{Hg} é próximo do valor obtido modificando o eléctrodo apenas com o PSS, sugerindo que com esta concentração superficial do filme de PLL/PSS praticamente não se fazem sentir efeitos da PLL, pois a quantidade de grupos catiónicos em relação aos aniónico é cerca de 3 vezes inferior. Por sua vez, para uma concentração de 54,6 nmol mm⁻² ($r_M=1,3$), o valor de q_{Hg} aproxima-se do valor obtido para o TMFE convencional. Para a maior concentração molar superficial do filme de PLL/PSS já se

fazem sentir problemas de repulsão electrostática e/ou de difusão do mercúrio(II), considerando que o valor de q_{Hg} é bastante mais baixo que o valor obtido com o TMFE usual.

7.1.2. Medições do pico de redissolução do chumbo para diferentes eléctrodos de PLL/PSS-TMFE

A figura 7.1 mostra voltamogramas ASV-SW para o chumbo (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) usando a metodologia PLL/PSS-TMFE para as quatro concentrações superficiais do filme em estudo.

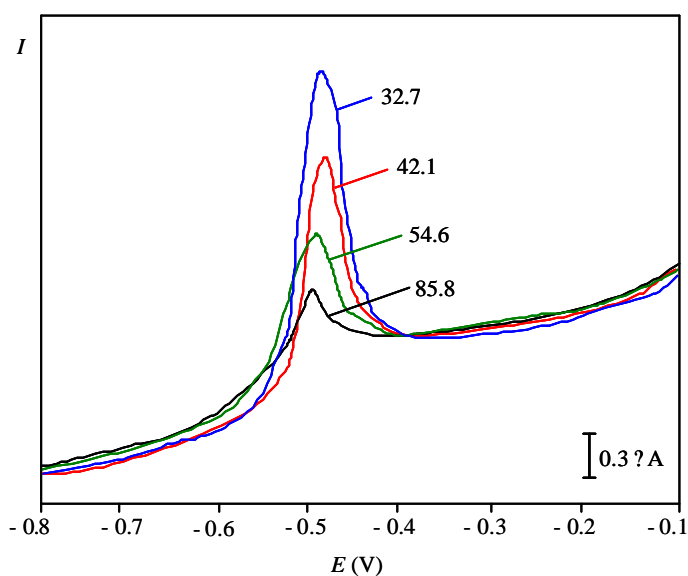


Fig. 7.1. Voltamogramas ASV-SW para o Pb(II) (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando a metodologia PLL/PSS-TMFE. concentração molar superficial do filme (em unidades monoméricas) de PLL/PSS: 32,7 (azul), 42,1 (vermelho), 54,6 (verde) e 85,8 (preto). Preparação prévia do filme de mercúrio em solução de Hg(II) 0,12 mM, pH 1,9; t_{dHg} 20 s a -1,3 V. Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW, $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹. Revestimentos de PSS no GCE_I.

A tabela 7.3 mostra características dos sinais ASV-SW para o Pb(II) em termos de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) usando os vários eléctrodos de PLL/PSS-TMFE. Como se pode constatar, o pico de chumbo sofre uma deslocação para potenciais mais negativos com o aumento da concentração superficial do filme de PLL/PSS indicando que o processo de redissolução do chumbo é termodinamicamente mais difícil. Também a resolução dos picos diminui, pois os valores de $W_{1/2}$ aumentaram, evidenciando o alargamento dos sinais analíticos e denotando, provavelmente, um constrangimento cinético (*cf.* também a fig. 7.1). Comparando com a tabela 6.12 para o TMFE e para o PSS-TMFE, verifica-se que estes valores de potencial de pico são menos negativos do que os obtidos para qualquer dos eléctrodos de PLL/PSS, indicando que os filmes de PLL/PSS colocam mais dificuldades à passagem do chumbo. Porém, os valores de $W_{1/2}$ para os eléctrodos de PLL/PSS não se afastaram muito dos obtidos para o TMFE embora fossem crescendo ligeiramente com o aumento da concentração superficial do filme indicando algum aumento progressivo dos constrangimentos cinéticos.

Formatted

Tabela 7.3. Valores de potencial de pico (E_p) e de largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) para a determinação ASV-SW de chumbo^a (solução 60,0 nM em NaCl 0,5 M) obtidos usando a metodologia PLL/PSS-TMFE para quatro concentrações molares superficiais do filme em estudo e respectivos valores de r_M (entre parêntesis).

Eléctrodo	PLL/PSS-TMFE			
Conc. molar superf. filme (nmol mm ⁻²)	32,7 (0,4)	42,1 (0,8)	54,6 (1,3)	85,8 (2,7)
E_p (V)	-0,49	-0,49	-0,50	-0,53
$W_{1/2}$ (mV)	50	53	60	64

^a Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW, $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹.

A figura 7.2 mostra as correntes ASV do pico de chumbo em função da concentração molar superficial do filme de PLL/PSS. Após o aumento de $I_{p(Pb)}$ para o primeiro filme misto ($r_M = 0,4$), os valores de $I_{p(Pb)}$ decrescem monotonamente com o acréscimo da concentração molar superficial do filme misto, mostrando com uma maior

evidência os efeitos da restrição progressiva ao chumbo pelo revestimento polimérico. Para um valor de $r_M = 0,4$, os valores de $I_{p(Pb)}$ aproximam-se dos observados no PSS-TMFE demonstrando que a PLL praticamente não coloca constrangimentos à difusão/acumulação do Pb(II). Os valores de $I_{p(Pb)}$ para o eléctrodo PLL/PSS-TMFE com uma concentração de PLL/PSS de $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ ($r_M = 1,3$) foram idênticos aos observados com o TMFE (eléctrodo não modificado) e, por outro lado, usando o eléctrodo PSS-TMFE (cf. figura 6.10) tal ocorreu para uma concentração molar superficial do filme de PSS de $46,8 \text{ nmol mm}^{-2}$, ou seja, com o dobro de PSS relativamente ao eléctrodo misto. Com este eléctrodo de PSS, concluiu-se que para esta concentração de $46,8 \text{ nmol mm}^{-2}$, já haveria restrição à difusão do ião Pb(II). O mesmo estará a acontecer com o eléctrodo de PLL/PSS ($r_M = 1,3$), que apresenta um excesso de grupos positivos (que irão repelir o Pb(II)), e terá, certamente, uma espessura na ordem de grandeza do eléctrodo de PSS com $46,8 \text{ nmol mm}^{-2}$. Para $r_M = 0,8$ o valor de $I_{p(Pb)}$ decresceu 30 % relativamente ao valor usualmente obtido com o PSS-TMFE (1 ? A). Para esta razão molar, se se considerar meramente os efeitos electrostáticos seria de esperar um maior decréscimo do valor de $I_{p(Pb)}$ devido à “quase” compensação de cargas. Por isso, este ensaio poderá indicar que existirá uma eventual alteração no mecanismo de transporte iónico que favoreça a difusão/acumulação do chumbo no filme misto.

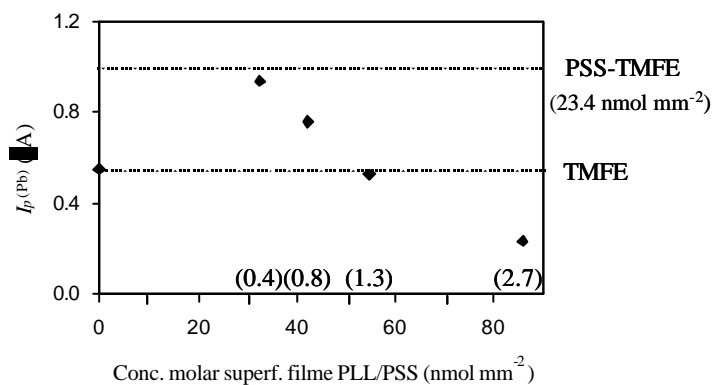


Figura 7.2. Efeito da concentração molar superficial do filme (em unidades monoméricas) de PLL/PSS na corrente de pico ASV-SW para o chumbo. As razões molares

entre o PLL e o PSS encontram-se entre parêntesis. Condições experimentais iguais às da fig.

7.1.

Deleted: ¶

O objectivo inicial deste estudo era encontrar uma modificação ao PSS que pudesse melhorar as características de anti-bloqueio a tensioactivos. Como, para um valor de concentração molar superficial do filme de PLL/PSS de $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ ($r_M = 1,3$) os resultados aproximaram-se dos obtidos com o TMFE convencional pressupôs-se que estaremos na presença dum filme mais denso, uma vez que se verificou um abaixamento da sensibilidade ASV ao Pb(II) (por restrições à difusão). Então, será que quanto maior for a restrição, maior será a capacidade anti-bloqueio e que esse facto compensará a diminuição da sensibilidade a metais vestigiais? Esta questão será analisada nas secções seguintes.

7.1.3. Sensibilidade ao chumbo num eléctrodo ($54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$; $r_M = 1,3$) PLL/PSS-TMFE

Escolhida a quantidade de PLL a usar, comparou-se o desempenho analítico em medições ASV do metal vestigial modelo, o chumbo, do eléctrodo PLL/PSS-TMFE (concentração molar superficial do filme de PLL/PSS: $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$), com os eléctrodos desenvolvidos no capítulo anterior, o de PSS-TMFE (concentração superficial do filme de PSS: $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$), o de NA-TMFE para as duas concentrações molares superficiais de filme estudadas ($10,6$ e $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$) e com o do TMFE sem revestimento. Estes resultados estão descritos na tabela 7.4.

Formatted

Formatted

A tabela mostra que, de todos os eléctrodos estudados, o valor mais baixo de declive foi obtido com o PLL/PSS-TMFE aproximando-se do valor obtido com o TMFE convencional. Este resultado evidencia que não houve nenhuma melhoria na sensibilidade ao usar o PLL/PSS-TMFE, comparando com os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais, como já se esperaria pelos resultados apresentados nas secções anteriores. Obviamente, a sensibilidade foi inferior à obtida com os eléctrodos revestidos com o NA e pior ainda comparando com a do PSS-TMFE. No entanto, os valores de RSD relativos a seis medições seguidas de $I_{p(\text{Pb})}$ para o conjunto de soluções

padrão utilizado para o PLL/PSS-TMFE variaram entre 1,0 % e 2,5 % demonstrando que os resultados têm boa repetibilidade.

Tabela 7.4. Valores de calibração para a determinação ASV-SW^a do Pb (2,00 a 10,0 x 10⁻⁸ M) com o PLL/PSS-TMFE e também com os outros três eléctrodos estudados na presente tese^b: o PSS-TMFE, o NA-TMFE e o TMFE convencional.

Eléctrodo	Conc. molar superf. filme (nmol mm ⁻²)	Declive ^c (AM ⁻¹)	r^d N= 5)	$I.d.^e$ nA)
PLL/PSS-TMFE	54,6 ($r_M=1,3$)	8,3 ? 0,1	0,9997	0,27
PSS-TMFE	23,4	16,20 ? 0,03	0,9998	0,26
NA-TMFE	23,4	10,92 ? 0,04	0,9998	0,52
	10,6	11,30 ? 0,03	0,9997	0,44
TMFE	-----	8,9 ? 0,6	0,9998	0,41

^a Determinação do ião chumbo: t_{ac} 20 s a -0,8 V. Parâmetros SW: $a=25$ mV, $f=50$ Hz, $v=200$ mV s⁻¹; ^b Valores apresentados na tabela 6.14; ^c Incluindo desvios padrões; ^d $p<0,05$ para todas as calibrações; ^e calculado como 3σ .

A figura 7.3 mostra a semelhança de sensibilidades ao chumbo usando as metodologias TMFE e PLL/PSS-TMFE. Os sinais de chumbo mostram que há um pequeno deslocamento para potenciais mais negativos para o PLL/PSS-TMFE comparando com o de TMFE. Em termos de resolução do pico, esta é ligeiramente melhor com o TMFE convencional, pois o pico não é tão largo.

Como se pode verificar pelo valor de declive obtido e pelos voltamogramas apresentados na figura 7.3, o método PLL/PSS-TMFE não foi tão eficiente como o PSS-TMFE a acumular o chumbo. Esta diferença poderá ter a ver com o facto do revestimento de PLL/PSS ser mais espesso que o de PSS sozinho e desta forma o chumbo tem problemas de difusão. Por outro lado, o revestimento de PLL/PSS possibilita a acumulação de chumbo pelo menos até aos níveis obtidos com o TMFE convencional embora contenha um excesso de 30% em grupos positivos. Assim, poderíamos esperar que o filme, “globalmente”, se comportasse como repulsor de cations o que, eventualmente, daria um valor de $I_{p(Pb)}$ inferior ao observado com o TMFE (e isto sem considerar as restrições à difusão devidas à espessura (morfologia).

Então, e tal como se aventurou na secção anterior, será possível que exista uma alteração no mecanismo global de troca-iónica. Considerando que neste tipo de revestimento existem dois polímeros de cargas opostas ($r_M = 1,3$) e não esquecendo que o chumbo tem carga positiva, este poderá ser acumulado na forma de aquo-complexo através do polímero PSS (aniónico) e/ou na forma de cloro-complexo através do polímero PLL (catiónico), como visto já na secção 6.7 num processo de acumulação com a PAAHC.

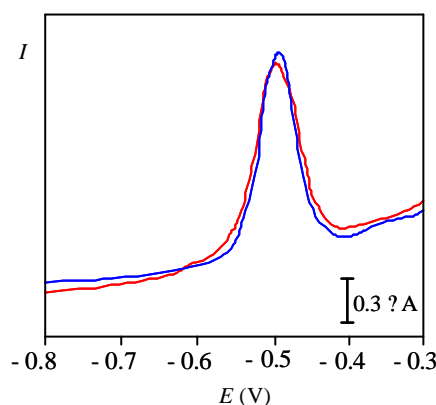


Fig. 7.3. Voltamogramas ASV-SW para uma solução 60,0 nM de Pb(II) em NaCl 0,5 M obtidos com eléctrodos *ex-situ* de filme fino de mercúrio, sem (azul) e com (vermelho) revestimento de PLL/PSS. Concentração molar superficial do filme de PLL/PSS: 54,6 nmol mm⁻². Outras condições experimentais iguais às da fig. 7.1.

Assim sendo, para além das restrições electrostáticas e/ou por difusão deve estar presente uma eventual alteração no mecanismo de transporte iónico (“bi-acumulação”) do chumbo ao longo do revestimento polimérico misto para justificar o pequeno decréscimo de $I_{p(Pb)}$ para ($r_M = 0,8$).

Para se ter uma noção do tipo de morfologia dos filmes mistos de PLL/PSS, realizou-se uma análise por SEM (fig. 7.4).

A imagem SEM ilustra a morfologia do revestimento de PLL/PSS com uma concentração superficial do filme total de PLL/PSS de 54,6 nmol mm⁻². Este revestimento de PLL/PSS apresenta uma estrutura tridimensional bem marcada, com alguns poros de grande dimensão, comparativamente aos depósitos de PSS (fig. 6.11A

de ampliação igual). Visualmente, este tipo de estrutura parece poder facilitar o transporte de iões através desses canais maiores. No entanto, grande parte da área aparenta ser pouco porosa. Tal como foi dito anteriormente, a sensibilidade ao chumbo é ligeiramente inferior à obtida com os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais, evidenciando, deste modo, que tem que haver um efeito de restrição à difusão do chumbo através do revestimento polimérico. Pelo aspecto morfológico, e considerando que há efectivamente um aumento da concentração molar superficial do filme, a espessura²³ destes revestimentos será, certamente, superior à do PSS com uma concentração de $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$ (6 ?m).

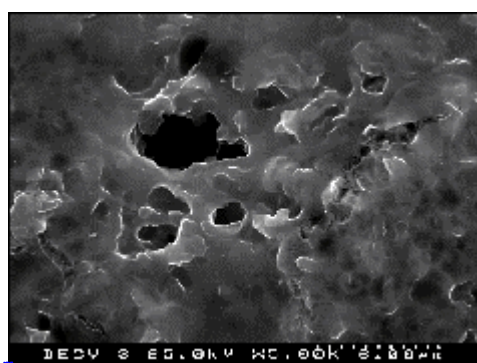


Fig. 7.4. Microscopia de varrimento electrónico ($\times 5000$) do GC revestido com PLL/PSS (concentração molar superficial do filme: $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$).

7.1.4. Repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados

Considerando que o objectivo do uso destes filmes mistos de PLL/PSS era o aumento da capacidade anti-bloqueio a tensioactivos, resolveu-se experimentar um eléctrodo de PLL/PSS com o dobro da concentração ($109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$), ou seja aumentando a espessura, mas mantendo a razão molar igual à testada anteriormente ($r_M = 1,3$). Assim sendo, verificou-se o desempenho analítico destes dois eléctrodos PLL/PSS-TMFE, no que diz respeito à repetibilidade e à reprodutibilidade.

²³ Na literatura consultada não se descobriu o valor da densidade da PLL e, por essa razão, não foi possível determinar o valor de espessura dos revestimentos mistos (PLL/PSS) usados.

A figura 7.5 mostra os valores SW-ASV de $I_{p(\text{Pb})}$ obtidos com seis revestimentos diferentes de PLL/PSS com duas concentrações molares superficiais do filme diferentes: 54,6 e 109,2 nmol mm⁻². As seis soluções teste com a mesma composição ($6,00 \times 10^{-8}$ M chumbo(II)) foram analisadas em 6 medições de I_p repetidas em cada solução.

Observando a figura 7.5 verifica-se que os melhores resultados no que diz respeito à repetibilidade e à reprodutibilidade foram obtidos usando a concentração molar superficial do filme de PLL/PSS de 54,6 nmol mm⁻². Para além disso, nota-se que os valores de $I_{p(\text{Pb})}$ obtidos com a concentração molar superficial do filme de PLL/PSS de 54,6 nmol mm⁻² foram superiores aos obtidos com 109,2 nmol mm⁻².

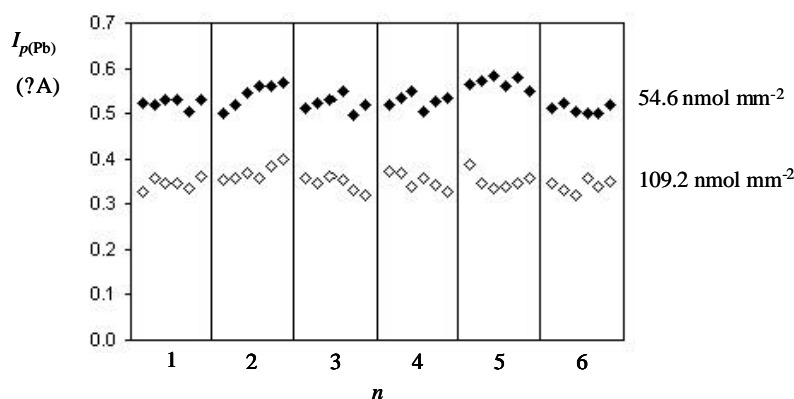


Fig. 7.5. Valores de corrente de pico SW-ASV para medições repetidas ($N = 6$) em 6 soluções teste de mesma composição ($6,00 \times 10^{-8}$ M Pb²⁺ em NaCl 0,5 M) com 6 diferentes PLL/PSS-TMFE de concentrações molares superficiais do filme: 54,6 nmol mm⁻² (diamantes pretos) e 109,2 nmol mm⁻² (diamantes brancos). Outras condições experimentais como na fig. 7.1.

O desempenho analítico no que diz respeito à repetibilidade e à reprodutibilidade dos eléctrodos de filme de mercúrio modificados com PLL-PSS é facilmente quantificado usando a mediana, a amplitude e a variância entre e inter amostras²⁴ (cf. tabela 7.5).

Os valores de mediana obtidos com 54,6 nmol mm⁻² foram 34 % superiores aos obtidos com uma quantidade de PLL-PSS de 109,2 nmol mm⁻². Porém, a amplitude

²⁴ A definição destes parâmetros estatísticos encontra-se no anexo I.

obtida para os valores de $I_{p(Pb)}$ com $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ de PLL/PSS foi ligeiramente mais baixa do que a obtida com $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$. Note-se, que apesar de se ter aumentado a concentração para o dobro ($109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$), o decréscimo dos valores de $I_{p(Pb)}$ não foi para metade, ou seja, a descida dos sinais ASV para o Pb não é proporcional ao aumento da concentração. Por essa razão, pode-se constatar que o efeito electrostático (possivelmente através do mecanismo de “bi-acumulação”) mantém-se superior às restrições por difusão.

Tabela 7.5. Caracterização estatística dos resultados obtidos com duas concentrações molares superficiais do filme de PLL/PSS: $54,6$ e $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ e respectivas razões molares entre parêntesis. Concentração de Pb $6,00 \times 10^{-8} \text{ M}$ em NaCl $0,5 \text{ M}$.

PLL/PSS (nmol mm^{-2})	Mediana (μA)	Amplitude (μA)	Repetibilidade σ_o^2	Reprodutibilidade σ_i^2
$54,6$ ($r_M = 1,3$)	0,521	0,084	0,004	0,0025
$109,2$ ($r_M = 1,3$)	0,346	0,079	0,006	0,0038

Formatted

A análise dos parâmetros σ_o^2 , que estima a repetibilidade das medições, e do parâmetro σ_i^2 , que representa a reprodutibilidade entre amostras, mostra que tanto a variância intra- amostras como a variância entre-amostras (Miller and Miller, 1993) foram aproximadamente 1,5 vezes inferior com $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ do que com $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$. Estes valores confirmam que os resultados em relação à repetitibilidade e à reprodutibilidade foram ligeiramente melhores usando uma quantidade de PLL/PSS de $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$. Comparando os resultados obtidos para uma concentração de PLL/PSS de $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ com os resultados apresentados na tabela 6.5 com o PSS-TMFE pode-se constatar que os resultados são cerca de 4 vezes mais reprodutíveis com o PSS-TMFE, mas em termos de repetibilidade não há alterações. Além disso, a análise da amplitude relativa do conjunto de sinais para ambos os eléctrodos mostra que este valor aumentou cerca de 14 % com o PSS-TMFE comparativamente ao valor obtido com o PLL/PSS-TMFE. Em relação ao valor de mediana não serão feitas comparações entre os

Formatted

Formatted

dois tipos de eléctrodos visto que, para o PSS-TMFE, apenas nos estudos de repetibilidade e reprodutibilidade (secção 6.3.3), é que o valor de $I_{p(Pb)}$ deu aproximadamente igual a 0,5 μ A, mas nos restantes resultados apresentados, no capítulo 6, o valor de $I_{p(Pb)}$ foi sempre o dobro ($\approx 1,0 \mu$ A). O que aconteceu na secção 6.3.3 foi uma situação pontual e, por essa razão, o valor de mediana não é representativo do que normalmente se obtém com os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS.

7.2. Propriedades de troca iónica e de selectividade a tamanho molecular dos revestimentos com PLL/PSS

Tal como para o PSS e para o Nafion também foram realizadas experiências de voltametria cíclica usando substâncias electroactivas em eléctrodos de carbono vítreo revestidos com diferentes quantidades de PLL/PSS (ver tabela 7.6) de forma a se poder obter mais informações sobre o revestimento com o PLL/PSS, em termos das propriedades de troca iónica e de selectividade ao tamanho molecular. Neste conjunto de experiências não se depositaram filmes de mercúrio. O revestimento R1 corresponde ao eléctrodo PLL/PSS estudado nas secções anteriores, R2 e R3 correspondem a revestimentos em que, no primeiro se duplicou a razão molar com um aumento da concentração molar superficial total do filme misto de 30 % e, no segundo manteve-se a razão molar e duplicou-se a concentração molar superficial do filme.

Tabela 7.6. Concentrações molares superficiais do filme^a de PLL e de PSS e respectivas razões molares aplicadas ao GCE para obter os três revestimentos de PLL/PSS usados.

Revestimento	Concentração molar superficial do filme (nmol mm ⁻²)			$r_M \left(\frac{PLL}{PSS} \right)$
	PLL	PSS	PLL/PSS	
R1	31,2	23,4	54,6	1,3
R2	62,4	23,4	85,8	2,7

R3	62,4	46,8	109,2	1,3
----	------	------	-------	-----

^a Em unidades monoméricas

Formatted

As espécies electroactivas seleccionadas foram as mesmas usadas para o PSS e para o Nafion: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (MW 212), ácido-L(+)-ascórbico (AA) (MW 176), ácido úrico (AU) (MW 168) e a dopamina (DA) (MW 192). As quatro espécies são electroactivas no GCE numa janela de potencial de [0 V; +1 V]. Foi também feita voltametria no CGE não revestido, para comparação.

Para todos os revestimentos de PLL/PSS usados (fig. 7.6A e 7.7), não foram detectados picos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, indicando que o filme polimérico excluiu o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Esta exclusão poderá ter a ver, principalmente, com o efeito de selectividade ao tamanho molecular das membranas de PLL/PSS (uma vez que a proporção entre as cargas positivas e negativas é sempre favorável às cargas positivas). Assim, para filmes de PLL/PSS com $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ (R1), o peso molecular de limite de exclusão, L_{excl} , pode ser estimado de cerca de 212.

Para o ascorbato e para o urato, ambas espécies aniónicas, foram observados decréscimos na corrente de pico com uma exclusão progressiva com o aumento da espessura. Assim, o ascorbato e o urato não foram totalmente excluídos pelos filmes de PLL/PSS, contrariamente aos resultados obtidos por Mizutani e seus colaboradores (Mizutani *et. al*, 1995a, Mizutani *et. al*, 1995b, Mizutani *et. al*, 1998) que imobilizaram pequenas quantidades de enzimas em membranas de PLL/PSS e conseguiram eliminar as interferências do ascorbato, do urato e de outras espécies, presumivelmente devido à exclusão por tamanho molecular (L_{excl} de 110).

Para a espécie catiónica dopamina foi observado um ligeiro acréscimo de corrente de pico para a quantidade de PLL/PSS mais baixa (revestimento R1), demonstrando existir alguma incorporação desta espécie catiónica no filme de PLL/PSS. Contudo, a oxidação da dopamina foi termodinamicamente mais difícil do que sem revestimento, pois o potencial de pico deslocou-se para valores de potencial mais positivos (contrariamente ao observado para o PSS com $23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$, *cf.* fig. 6.13, indicando que há um efeito dos grupos positivos da PLL e/ou da espessura/difusão). Para o revestimento R2, em que se usou uma concentração molar superficial do filme de PLL mais alta ($62,4 \text{ nmol mm}^{-2}$) que a concentração molar

superficial do filme de PSS ($23,4 \text{ nmol mm}^{-2}$), os valores de I_p para a dopamina decresceram 75%, indicando que a dopamina foi quase totalmente excluída. Certamente, esse decréscimo é maioritariamente devido a restrições electrostáticas, considerando que nesse revestimento a razão molar de cargas é cerca do triplo de cargas positivas (PLL) em relação às cargas negativas (PSS). Embora o revestimento R3 seja mais espesso que o R2, nota-se um ligeiro acréscimo dos valores de I_p , pois neste revestimento a razão molar de cargas é de cerca de 1,3 ou seja, a quantidade de cargas positivas (PLL) é ligeiramente superior ao número de cargas negativas (PSS) e, por isso, já não há tanta discrepância na quantidade de cargas positiva e negativas.

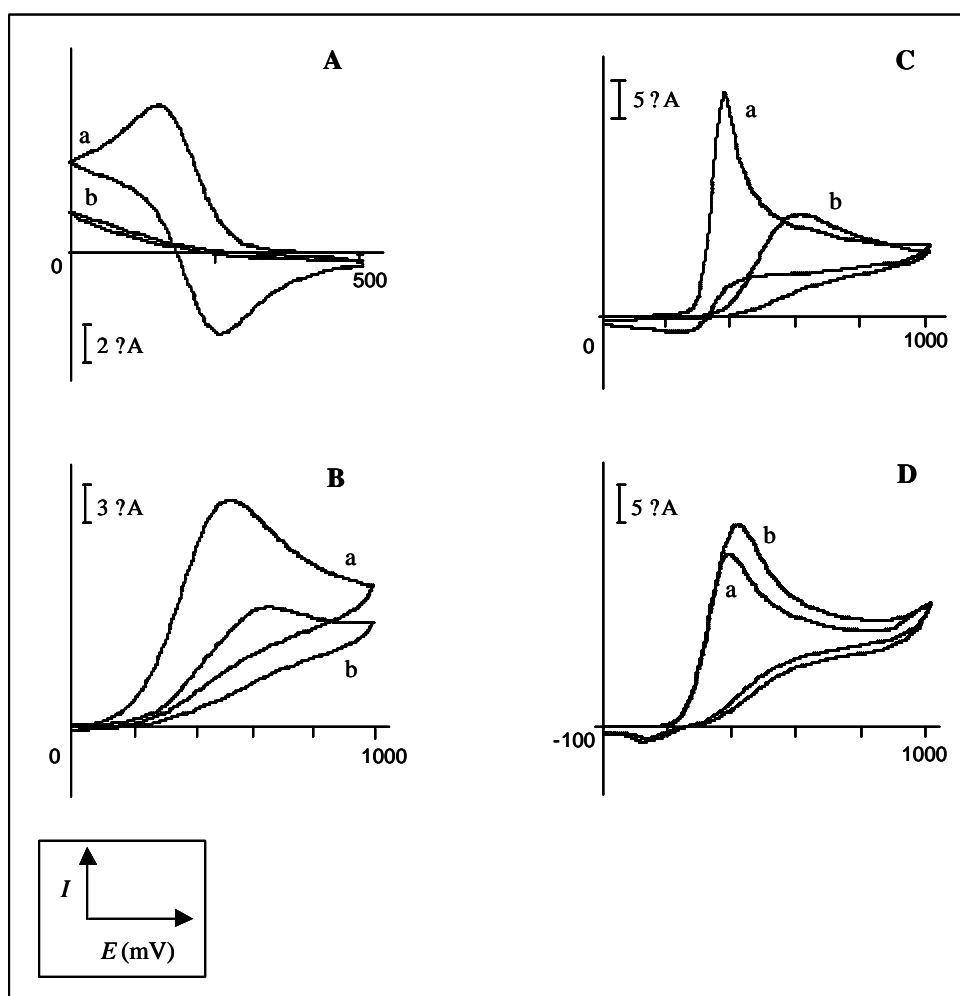


Fig. 7.6. Voltamogramas cíclicos de $K_3[Fe(CN)_6]$ (A), ácido-L(+)-ascórbico (B), ácido úrico (C) e dopamina (D) (soluções 1mM em tampão fosfato pH 7) no GCE (a) e no GCE revestido com PLL/PSS (b). Concentrações molares superficiais do filme de PLL/PSS: 54,6 nmol mm⁻², R1(A e D), 109,2 nmol mm⁻², R3 (B e C). Velocidade de varrimento 20 mV s⁻¹.

Pode-se, então concluir, que os revestimentos de PLL/PSS são, em alguma extensão, selectivos a tamanho molecular. Para além disso, a determinação selectiva da dopamina na presença de iguais quantidades de ácido ascórbico e de ácido úrico é possível para os eléctrodos revestidos com PLL/PSS usados pois, para a concentração molar superficial do filme de PLL/PSS de 54,6 nmol mm⁻², o anião ascorbato e o anião urato contribuem, para o sinal de oxidação, apenas com 2 % (sinais de ascorbato e urato medidos ao E_p da dopamina). Apesar de nas amostras biológicas as concentrações de ácido ascórbico e de ácido úrico serem de cerca de 1000? superiores à da dopamina (Gao *et. al*, 1994, Zen and Chen, 1997), como já tinha sido referido na secção 6.6, esta metodologia pode ser utilizada com um bom desempenho analítico. Note-se ainda que, comparando com os resultados obtidos para o PSS e para o NA (*cf.* secções 6.6 e 6.8.2, respectivamente), os eléctrodos revestidos com PLL/PSS tiveram um desempenho analítico idêntico ao NA e um pouco melhor que o PSS.

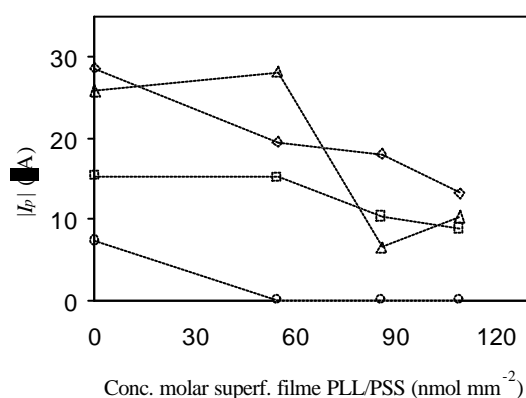


Fig. 7.7. Efeito da concentração molar superficial do filme de PLL/PSS e respectivas razões molares entre parêntesis no GC na corrente de pico catódica do $K_3[Fe(CN)_6]$ (círculos) e na corrente de pico anódica do ácido-L(+)-ascórbico (quadrados), do ácido úrico (diamantes) e da dopamina (triângulos). Condições experimentais como na fig. 7.6.

7.3. Propriedades anti-bloqueio do filme fino de mercúrio revestido com PLL / PSS

As capacidades anti-bloqueio dos eléctrodos PLL/PSS-TMFE (revestimento R1, tabela 7.6, concentração molar superficial do filme de PLL/PSS $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ e $r_M = 1,3$) contra vários tensioactivos também foram avaliadas. Os tensioactivos usados foram os mesmos que os usados no capítulo anterior para o PSS e para o NA: Triton X-100, SDS, agar, poli(alilaminahidroclorada) PAAHC, hiamina (HYA) e albumina de soro bovino (BSA).

A figura 7.8 apresenta as variações das alturas de pico ASV para o chumbo na presença de quantidades crescentes de tensioactivos com o PLL/PSS-TMFE.

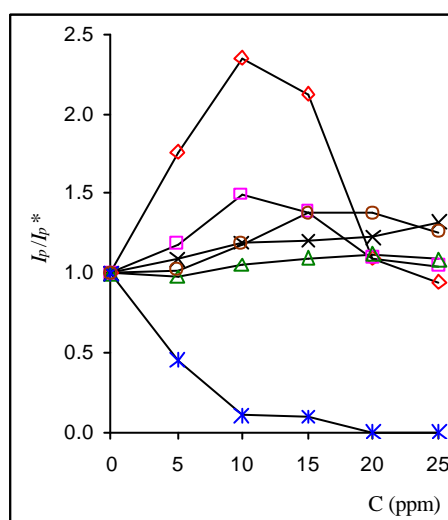


Fig. 7.8. Efeito de tensioactivos na corrente de pico de redissolução do chumbo, I_p , expressa com corrente normalizada em relação ao valor obtido na ausência de tensioactivo, I_p^* , com PLL/PSS-TMFE. Triton X-100: diamantes; SDS: quadrados; agar: triângulos; PAAHC: cruzes; BSA: círculos e HYA: estrelas. Concentração molar superficial do filme de PLL/PSS: $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$. Outras condições experimentais como as da fig. 7.1.

O efeito dos tensoactivos no decréscimo de $I_{p(Pb)}$ foi observado apenas para a HYA. O tensoactivo HYA não foi excluído por tamanho apesar de ter um peso molecular maior que o L_{excl} esperado. De facto, a HYA produz um bloqueio total no eléctrodo modificado com o PLL/PSS para concentrações acima de 20 ppm. Isto terá certamente a ver com a sua conformação estrutural, como já foi referido no capítulo anterior (ver secção 6.7). Comparando com os resultados obtidos, para o mesmo tensoactivo, com os eléctrodos modificados com o PSS e com o NA (*cf.* secções 6.7 e 6.8.3, respectivamente) verifica-se que com o PLL/PSS o eléctrodo só bloqueou totalmente para concentrações acima de 20 ppm enquanto que com o PSS o eléctrodo bloqueou logo com a adição de 5 ppm de HYA. Porém, o desempenho do PLL/PSS não foi tão bom como o de NA visto que a HYA não bloqueou este eléctrodo, apenas produziu um ligeiro abaixamento de sensibilidade, para uma quantidade de NA de 23,4 nmol mm⁻².

Para o detergente não-iónico Triton X100 ocorreu um grande aumento nos valores ASV de corrente de pico de chumbo com a adição dessa espécie. Estes acréscimos de corrente poderão ter a ver com interacções específicas que se estabelecem entre o Triton X-100 e o ião chumbo, como já foi referido no capítulo anterior nas experiências com o Nafion. Foram observados acréscimos semelhantes de sinal ASV de chumbo por outros autores (Dam *et. al*, 1995). Apenas para a concentração de tensoactivo de 20 ppm é que o I_p decresceu para valores próximos dos valores obtidos na ausência de Triton X-100.

Também ocorrem acréscimos dos sinais de Pb especialmente para as espécies SDS e BSA (ambas aniónicas). O SDS como é uma espécie de baixo peso molecular, provavelmente sente o efeito electrostático da PLL. A BSA embora sendo de elevado peso molecular também deve sentir o mesmo efeito. Contudo, o SDS assim como a BSA (através dos radicais carboxilo de alguns dos seus aminoácidos constituintes como explicado na secção 6.7 para o PSS-TMFE) poderão complexar/interagir electrostaticamente com o Pb(II), daí os acréscimos de corrente observados.

Na tentativa de eliminar a interferência da hiamina e os acréscimos de valores de I_p com o Triton X-100 (fig. 7.9) realizou-se uma experiência usando o filme de PLL/PSS mais espesso (revestimento R3, tabela 7.6: concentração superficial do filme de PLL/PSS 109,2 nmol mm⁻² e $r_M = 1,3$) em que se adicionaram apenas duas

quantidades de tensioactivo (5 e 25 ppm) de modo a que se possa verificar o comportamento destes dois tensioactivos em revestimentos que tem características diferentes.

Com o revestimento mais espesso, o desempenho do eléctrodo de mercúrio modificado com PLL/PSS foi só ligeiramente limitado pela presença da HYA, pois o decréscimo de corrente não ultrapassa os 10 % para a concentração de 25 ppm. A espessura do filme certamente foi a responsável pela restrição por difusão deste tensioactivo. Para o Triton X-100 já não foram observados os acréscimos de $I_{p(Pb)}$, ou seja, os valores mantiveram-se muito próximos dos valores obtidos sem adição de tensioactivo.

Estes resultados demonstram uma maior capacidade de anti-bloqueio dos revestimentos PLL/PSS-TMFE contra os tensioactivos, especialmente para filmes mais espessos (concentração molar superficial do filme de PLL/PSS de $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$) comparando com o TMFE convencional e mesmo com o PSS-TMFE.

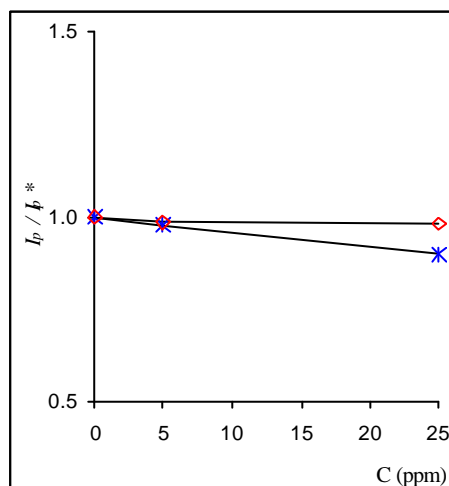


Fig. 7.9. Efeito de tensioactivos na corrente de pico de redissolução do chumbo, I_p , expressa com corrente normalizada em relação ao valor obtido na ausência de tensioactivo, I_p^* , com PLL/PSS-TMFE. Triton X-100: diamantes e HYA: estrelas. Concentração molar superficial do filme de PLL/PSS: $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$. Outras condições experimentais como as da fig. 7.8.

De forma a testar, com amostras reais, a aplicabilidade analítica dos eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com PLL/PSS contra a influência de substâncias tensoactivas, determinaram-se as quantidades lábeis de cádmio, de chumbo e de cobre em amostras estuarinas contaminadas com níveis moderados de matéria orgânica (ver secção 8.2). Estes eléctrodos mostraram ser mais eficientes na determinação de metais vestigiais que os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais, mas em relação aos eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS já não conseguiram obter um desempenho melhor.

O elevado desempenho destes filmes espessos em termos de estabilidade mecânica também foi demonstrado. Para isso, revestiu-se o eléctrodo de carbono vítreo no 1º dia da semana e nos dias seguintes apenas se formou, no início do dia, o filme fino de mercúrio. No final de cada dia de trabalho removeu-se electroliticamente o filme de mercúrio para uma solução de NaCl 0,5 M e deixou-se o eléctrodo com o revestimento polimérico num recipiente com água. A tabela 7.7 mostra os valores ASV-SW obtidos para o chumbo ao longo de sete dias consecutivos.

As intensidades dos picos de chumbo no 7º dia apenas decresceram 6,0 % comparando com os resultados obtidos no 1º dia. Estes resultados mostram que o mesmo PLL/PSS pode ser usado durante vários dias consecutivos em experiências de redissolução sem que haja uma variação significativa do sinal analítico (RSD inferior a 4 %) nem que haja uma tendência crescente ou decrescente dos valores. Deste modo mostra-se que estes filmes de PLL-PSS espessos têm uma boa resistência mecânica.

Tabela 7.7. Valores ASV-SW obtidos para o chumbo ($6,00 \times 10^{-8}$ M em NaCl 0,5 M) para os vários dias da semana usando o PLL/PSS-TMFE (concentração superficial do filme de PLL/PSS: $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$).

Dia	1	2	3	4	5	6	7
$I_{p(\text{Pb})}$ (? A)	0,336	0,331	0,359	0,350	0,321	0,325	0,315
	0,356	0,336	0,346	0,345	0,331	0,337	0,345
	0,347	0,358	0,331	0,328	0,336	0,315	0,333
	0,346	0,335	0,336	0,333	0,323	0,320	0,318
	0,335	0,349	0,336	0,328	0,345	0,331	0,324
	0,353	0,347	0,329	0,331	0,336	0,343	0,314

$I_{p(Pb)}^a$ (μA)	0,346	0,343	0,340	0,336	0,332	0,329	0,325
RSD (%)	2,5	3,0	3,3	2,8	2,7	3,2	3,7

^a Valor médio de seis réplicas

7.4. Apontamentos finais

Ao longo deste capítulo mostrou-se de que forma se comporta a combinação de dois polímeros de cargas opostas, PSS e PLL, como revestimento de eléctrodos de carbono vítreo e como agentes de modificação de eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *ex-situ*.

Alguns revestimentos de PLL/PSS apresentam uma estrutura tridimensional com alguns poros de grande dimensão, comparativamente aos depósitos de PSS. Visualmente, este tipo de estrutura parece poder facilitar o transporte de iões através desses canais maiores. No entanto, grande parte da área aparenta ser pouco porosa causando problemas de difusão. Assim sendo, a sua utilização para modificar eléctrodos de filme de mercúrio não trouxe qualquer vantagem em termos de sensibilidade analítica, comparando com os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais e menos ainda comparando com os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS. Este facto, tem a ver com a constituição da própria camada polimérica que torna o revestimento menos permeável a determinados tipos de analitos.

Os revestimentos com PLL/PSS são selectivos à carga e ao tamanho molecular. Para filmes de PLL/PSS de $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ o peso molecular de limite de exclusão é de cerca de 212. Para além disso, é possível determinar dopamina na presença de iguais quantidades de ácido ascórbico e de ácido úrico.

Os eléctrodos revestidos com a PLL/PSS mostraram ser eficientes contra o bloqueio de vários tensioactivos, à excepção da hiamina para uma quantidade de PLL/PSS de $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$. Contudo, com uma quantidade superior, de $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$, já foi possível eliminar quase na totalidade a influência da hiamina, provavelmente devido a restrições por difusão.

Ainda mais, os filmes de PLL/PSS mais espessos mostraram ser resistentes mecanicamente e de serem reprodutíveis.

Em relação aos outros filmes finos de mercúrio desenvolvidos na presente tese e aos que já se conhecem, este tipo de eléctrodos (ver anexo II) pode-se tornar vantajoso na análise de metais vestigiais em amostras contendo elevadas quantidades de substâncias tensioactivas.

7.5. Referências

Dam, M. E. R., Thomsen, K. N., Pickup, P. G., Schroder, K. H., *Comparative study of polymer-coated mercury film electrodes for voltammetric analysis of lead and cadmium in the presence of surfactants*, *Electroanal.*, 7 (1995) 70

Gao, Z., Chen, B., Zi, M., *Voltammetric determination of dopamine in the presence of ascorbic acid at over-oxidized polypyrrole-indigo carmine filme-coated electrodes*, *Analyst*, 119, 1994, 459

Miller, J. C., Miller, J. N., *Statistics for Analytical Chemistry*, 1993, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 3rd Edition, Great Britain, pág. 66

Mizutani, F., Sato, Y., Hirata, Y. and Yabuki, S., *High-throughput flow-injection analysis of glucose and glutamate in food and biological samples by using enzyme/polyion complex-bilayer membrane-based electrodes as the detectors*, *Biosens.Bioelectr.*, 13 (1998) 809

Mizutani, F., Yabuki, S. and Hirata, Y., *Amperometric Lactate-sensing electrode based on a polyion complex layer containing lactate oxidase. Application to serum and milk samples*, *Anal. Chim. Acta*, 314 (1995a) 233

Formatted

Mizutani, F., Yabuki, S., Hirata, Y., *Amperometric biosensors using Poly-L-lysine / Poly(styrenesulfonate) membranes with immobilized enzymes*, *Denki Kagaku*, 12 (1995b) 1100

Zen, J.-M., Chen, P.-J., *A selective voltammetric method for uric acid and dopamine detection using clay-modified electrodes*, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 5087

8. Aplicações analíticas

As aplicações analíticas apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando os vários métodos (ou eléctrodos) descritos e optimizados em capítulos anteriores. Estas aplicações tiveram como principal objectivo demonstrar a aplicabilidade de cada método, assim como exemplificar, perante amostras reais de matrizes algo complexas, como as de águas estuarinas. O presente capítulo encontra-se dividido em três partes. Numa primeira parte, demonstra-se a melhoria na análise de metais vestigiais por ASV usando a metodologia com eléctrodos de filme fino de mercúrio, TMFE, (*n-situ*) produzidos em meio de tiocianato, em comparação com o eléctrodo clássico de gota suspensa de mercúrio. As partes que se seguem mostram o excelente desempenho analítico, em metodologias *ex-situ*, dos eléctrodos TMFE, quimicamente modificados com polímeros iónicos, comparando com os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais (sem adição de SCN⁻). Assim sendo, na segunda parte, mostram-se as melhorias na determinação analítica de metais pesados com os eléctrodos PSS-TMFE, em amostras de salinidade variada e em amostras contendo alguma quantidade de matéria orgânica. Por fim, na terceira parte, mostra-se a eficácia da utilização de eléctrodos TMFE modificados com o PSS e com a mistura PLL/PSS em amostras contendo níveis moderados de matéria orgânica.

8.1. Eléctrodos de filme fino de mercúrio (TMFE) produzidos na presença do ião tiocianato

8.1.1. Determinação de quantidades vestigiais totais de chumbo e cobre em água do mar usando o TMFE *ex-situ*

Para a determinação *ex-situ* de quantidades vestigiais de chumbo e cobre numa amostra de água do mar proveniente da foz do Rio Vouga (Barra de Aveiro) recolhida no estófo da maré alta (salinidade 35,2 ‰), com eléctrodos TMFE produzidos na presença do ião tiocianato, usaram-se as condições de formação de filme e de análise

DP-ASV apresentadas na tabela 4.4. A mesma amostra também foi analisada usando o HMDE. A preparação da amostra encontra-se descrita na secção 4.4.2.

A figura 8.1 mostra voltamogramas ASV para a amostra B1 de água do mar usando o TMFE preparado *ex-situ* em meio de tiocianato.

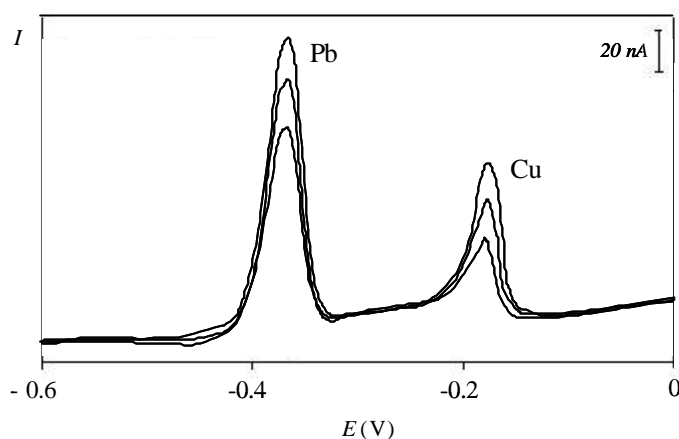


Fig.8.1. Voltamogramas ASV de impulso diferencial de uma amostra de água do mar (amostra B1), acidificada (pH 2) usando o TMFE preparado *ex-situ* na presença de 5,0 mM de tiocianato (condições de electrodeposição – tabela 4.4). As curvas correspondem à amostra e a duas adições de padrão (2,00 e 4,00 nM para o Pb e 4,0 e 8,00 nM para o Cu). Acumulação: 300 s a -0,8 V.

As concentrações de metal determinadas com o TMFE preparado *ex-situ* na presença de tiocianato foram $5,69 \pm 0,24$ nM e $9,39 \pm 0,20$ nM, respectivamente para o chumbo e para o cobre. Usando o HMDE, também se conseguiram detectar os dois metais e as concentrações de metal obtidas foram $(5,68 \pm 0,05)$ nM para o chumbo e $(9,29 \pm 0,36)$ nM para o cobre. Para avaliar se haviam diferenças significativas entre os valores de concentração de metais vestigiais obtidos com estes dois métodos, aplicou-se o teste *t* de Student ($\alpha = 0,05$; bilateral) (Miller and Miller, 2000), verificando-se para os dois metais que os valores de concentração não eram significativamente diferentes, com um grau de confiança de 95%.

Os declives e os limites de detecção para as curvas de calibração, usando o método de adição de padrão, encontram-se na tabela 8.1 para ambas as metodologias.

Como seria de esperar, para ambos os metais quantificados, a sensibilidade foi maior com a metodologia TMFE e, por sua vez, os limites de detecção foram mais baixos. Para além disso, a reprodutibilidade dos resultados foi bastante melhor com o TMFE produzido em meio de tiocianato, pois os valores de RSD ($N = 5$) obtidos para o chumbo e para o cobre no presente intervalo de concentrações foram inferiores a 1,2 %, enquanto que, com o HMDE, os valores de RSD foram 5,8 % para o Pb e 6,7 % para o Cu.

Tabela 8.1. Parâmetros característicos de medições ASV^a numa amostra de água do mar (amostra B1) com um eléctrodo de filme fino de mercúrio^b preparado *ex-situ* (*ex-situ* TMFE) na presença de SCN⁻ e com o HMDE.

Metodologia	Pb			Cu		
	Declive (A mol ⁻¹ dm ³)	r $N=5$	$l.d.^c$ (M)	Declive (A mol ⁻¹ dm ³)	r $N=5$	$l.d.^c$ (M)
<i>ex-situ</i> TMFE	11,7 ± 0,3	0,9994	6,4 ± 10 ⁻¹¹	2,79 ± 0,04	0,9997	2,2 ± 10 ⁻¹⁰
HMDE	0,54 ± 0,01	0,9998	1,1 ± 10 ⁻¹⁰	0,22 ± 0,01	0,9995	6,2 ± 10 ⁻¹⁰

^a tempo de acumulação de 5 minutos a -0,8 V (1500 rpm). ^b formado numa solução ácida de tiocianato 5,0 mM a $E_{dep} = -1,3$ V, durante 60 s. ^c calculado como 3 σ .

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, a voltametria de redissolução anódica com eléctrodos de filme fino de mercúrio preparados *ex-situ* em soluções de tiocianato a pH moderado, pode ser considerada uma metodologia bastante sensível e reprodutível na determinação de Pb e Cu em amostras de água do mar.

8.2. Eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados quimicamente com PSS e com PLL/PSS

Nas determinações analíticas de metais vestigiais apresentadas ao longo desta secção, os filmes finos de mercúrio foram preparados *ex-situ* de acordo com as condições descritas na secção 4.4.1. A condições de leitura de sinal analítico na técnica ASV-SW encontram-se na tabela 4.5. A preparação das amostras utilizadas encontram-se descritas na secção 4.4.2. Os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS foram aplicados em diversas situações (*i.e.*, na determinação de quantidades totais de metais vestigiais em água do mar e estuarina e em determinações directas (lábil ASV) em água estuarina com conteúdos diversos em DOC. Os eléctrodos com (31 nmol mm⁻² / 23 nmol mm⁻²) PSS/PLL foram testados exclusivamente no caso de determinações directas em água estuarina com conteúdos moderados em DOC, uma vez que, embora não apresentassem uma sensibilidade análoga aos de PSS mostraram evidências de poder fornecer uma protecção superior contra tensioactivos.

Formatted

8.2.1. Determinação de quantidades vestigiais totais de chumbo e cobre em amostras estuarinas de diferentes salinidades usando o PSS-TMFE

Para a determinação de níveis vestigiais de cobre e chumbo em amostras estuarinas de diferentes salinidades, provenientes da Ria de Aveiro, nomeadamente do Largo do Laranjo, (amostra LL; salinidade 25,0 ‰) e do Largo da Coroa, (amostra LC; salinidade 23,5 ‰), aplicou-se a voltametria de redissolução anódica usando o PSS-TMFE e o TMFE convencional.

A figura 8.2 mostra os voltamogramas ASV de onda quadrada das duas amostras de água para a determinação de quantidades vestigiais de metais pesados usando ambos os eléctrodos. Para ambas as amostras, verificou-se que o sinal analítico de ambos os metais foi bastante mais intenso usando o eléctrodo PSS-TMFE. Note-se que, para ambos os eléctrodos, a altura relativa entre o $I_{p(\text{Cu})}$ e o $I_{p(\text{Pb})}$ varia. O valor de $I_{p(\text{Cu})} / I_{p(\text{Pb})}$ é bastante superior com o PSS-TMFE comparando com o TMFE convencional,

denotando que o cobre é mais eficazmente acumulado pelo PSS. Esta observação vem corroborar o que já foi dito na secção 6.9.

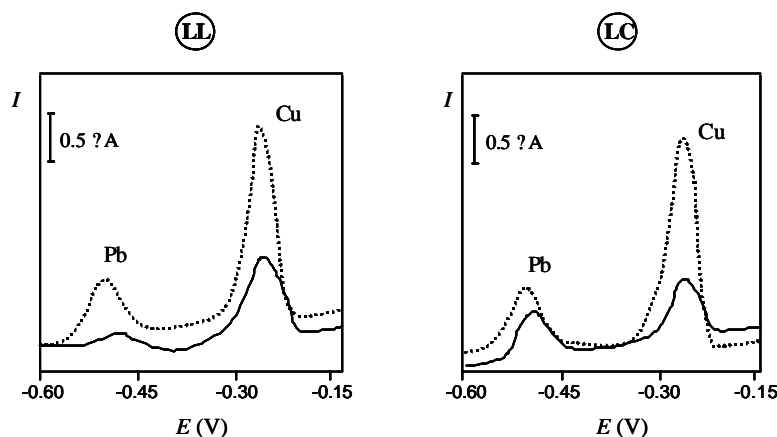


Fig. 8.2. Voltamogramas SW de duas amostras estuarinas (LL e LC) com o TMFE (cheio) e com o PSS-TMFE (tracejado). Condições de formação do filme fino de mercúrio: $E_{dep} = -1,3$ V durante 20 s. Leitura das amostras: $E_{ac} = -0,8$ V durante 180 s. Parâmetros SW: $a = 25$ mV, $f = 50$ Hz, $v = 200$ mV s⁻¹. Concentração molar superficial do filme de PSS: 23,4 nmol mm⁻².

As concentrações de chumbo e de cobre comparam bastante bem para ambos os sistemas de eléctrodo utilizados. Por observação dos valores de declive obtidos (cf. tabela 8.2), verifica-se que a metodologia PSS-TMFE foi bastante mais sensível que a metodologia convencional, como, se esperaria de acordo com os resultados previamente apresentados (cap. 6). Os valores de limite de detecção foram ligeiramente mais baixos usando os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS.

Com o PSS-TMFE os valores de RSD ($N = 5$) obtidos para o Pb e para o Cu, dentro do intervalo de concentrações usado, nas duas amostras foram inferiores a 3%. Por sua vez, com o TMFE convencional os valores de RSD foram consideravelmente maiores, 5-9 %, evidenciando desta forma a inferior reprodutibilidade das determinações analíticas usando esta metodologia.

É de salientar que, apesar das amostras conterem valores de salinidade ligeiramente diferentes, não se observou entre as amostras deslocamento do sinal de Pb

e de Cu para valores de potencial mais negativos. O deslocamento poderia ser indicativo da formação de cloro-complexos. Além disso, não houve indícios da formação de calomelanos o que se torna prejudicial quando se quer fazer determinações de cobre em soluções contendo concentrações elevadas de cloretos (ver secção 2.2), pois foi possível fazer a determinação de cobre sem que houvesse qualquer alteração na linha de base.

Tabela 8.2. Parâmetros característicos de medições ASV^a das concentrações totais de metais vestigiais em amostras estuarinas com o *ex-situ*^b TMFE e o PSS-TMFE.

Amostra	Eléctrodo	Metal	Concentração (nM)	Declive (AM ⁻¹)	<i>r</i> N = 5	l. d. ^c (nA)
LL	TMFE	<i>Pb</i>	4,3 ± 0,5	43,1	0,9996	1,5
		<i>Cu</i>	12,9 ± 0,9	67,4	0,9986	2,4
	PSS-TMFE	<i>Pb</i>	4,7 ± 0,3	94,4	0,9999	0,9
		<i>Cu</i>	12,5 ± 0,7	150	0,9995	1,5
LC	TMFE	<i>Pb</i>	7,0 ± 0,5	62,9	0,9996	1,4
		<i>Cu</i>	6,4 ± 0,5	76,0	0,9995	1,5
	PSS-TMFE	<i>Pb</i>	7,1 ± 0,4	80,2	0,9998	1,3
		<i>Cu</i>	6,7 ± 0,4	118	0,9998	1,0

^a tempo de acumulação 3 minutos a -0,8 V (1500 r.p.m.), ^b formado em solução acídica a $E_{\text{dep}} = -1,3$ V durante 20 s, ^c calculado como 3 σ .

Deleted: ¶

8.2.2. Determinação directa de quantidades vestigiais de chumbo e cobre em amostras contendo matéria orgânica dissolvida

A aplicabilidade dos eléctrodos TMFE modificados com o PSS para a determinação de quantidades lábil ASV de metais vestigiais em amostras contendo matéria orgânica foi testada usando amostras provenientes da Barra (B2), do Cais do Chegado (CC) e do Esteiro de S. Pedro (ESP) com quantidades de DOC de 1,0 ppm, 4,0 ppm e 10,0 ppm, respectivamente e de salinidade de 35,0 ‰, 17,3 ‰ e 7,3 ‰, respectivamente. Estas amostras devem conter, pelo menos, substâncias húmicas

Formatted

Formatted

(confirmado através de medições de fluorescência a 380 nm), que são conhecidas como serem substâncias tensioactivas, entre outras.

A figura 8.3 mostra os voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada da amostra da Barra para a determinação de concentrações lábeis de metais pesados vestigiais usando o PSS-TMFE e o TMFE convencional.

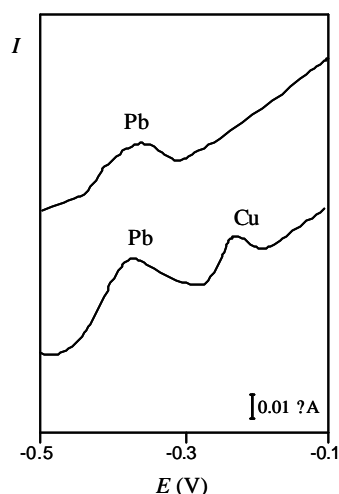


Fig. 8.3. Voltamogramas ASV-SW da amostra da Barra (amostra B2) com o PSS-TMFE (linha de baixo) e com o TMFE convencional (linha de cima). $E_{ac} = -0,8$ V e $t_{ac} = 240$ s. Valor de DOC ≈ 1 ppm. Outras condições iguais às da fig. 8.2.

Contrariamente ao TMFE convencional, o PSS-TMFE permitiu não só melhorar a detecção de chumbo lábil, como também a observação dum sinal para o cobre.

A tabela 8.3 mostra os valores determinados da concentração de chumbo e de cobre lábil, os declives e os limites de detecção obtidos com as curvas de calibração usando o método da curva de calibração, para o TMFE convencional e para o PSS-TMFE.

Tal como aconteceu na secção anterior, a metodologia PSS-TMFE mostrou ser mais eficiente e mais sensível que a metodologia TMFE usual, desta vez na determinação directa de metais em quantidades vestigiais (quantidades designadas por lábeis-ASV). Note-se, que revestindo os eléctrodos de carbono vítreo com polímeros, o filme fino de mercúrio formado através deste revestimento é mecanicamente mais

estável e, desse modo, os resultados tornam-se, também deste ponto de vista prático, bastante mais satisfatórios.

Tabela 8.3. Parâmetros característicos de medições ASV^a de concentrações lábeis de metais pesados na amostra da Barra com o *ex-situ*^b TMFE e o PSS-TMFE. Valor de DOC ≈ 1 ppm.

Eléctrodo	Metal vestigial	Concentração (nM)	Declive (AM ⁻¹)	r $N = 5$	l. d. ^c (nA)
TMFE	Pb	0,56 \pm 0,09	53,2	0,9997	12,5
	Cu	-----	-----	-----	-----
PSS-TMFE	Pb	0,59 \pm 0,08	99,8	0,9998	7,2
	Cu	0,45 \pm 0,07	81,3	0,9996	8,5

^atempo de acumulação 3 minutos a -0,8 V (1500 r.p.m.), ^bformado em solução ácida a $E_{\text{dep}} = -1,3$ V durante 20 s, ^c calculado como 3 σ .

As determinações nas amostras contaminadas com níveis moderados de matéria orgânica dissolvida (Cais do Chegado (CC) e Esteiro de S. Pedro (ESP)) foram realizadas com os eléctrodos TMFE modificados com PSS e com PLL/PSS (fig. 8.4). As mesmas amostras também foram analisadas com o TMFE convencional.

Comparando o PSS-TMFE e o PLL/PSS-TMFE com o TMFE convencional, verifica-se que os dois primeiros eléctrodos permitiram determinar um maior número de metais vestigiais em ambas as amostras, enquanto que o TMFE convencional apenas permitiu determinar cobre e chumbo na amostra que contém 4,0 ppm de DOC, enquanto que na amostra mais contaminada não foi possível determinar qualquer um dos metais (Cu, Pb ou Cd).

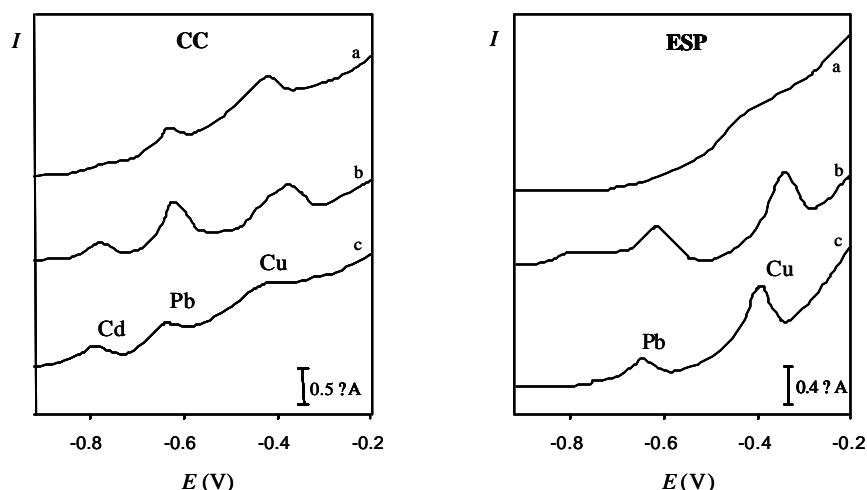


Fig. 8.4. Voltamogramas ASV-SW para duas águas estuarinas contaminadas (amostra CC e ESP) com o TMFE (a), com o PSS-TMFE (b) e com o PLL/PSS-TMFE (c). Tempo de acumulação de 180 s a -0,8 V. Concentração molar superficial do filme de PSS e de PLL/PSS: 23,4 e 54,6 nmol mm⁻², respectivamente. Outras condições iguais às da fig. 8.2.

Comparando o PSS-TMFE com o PLL/PSS-TMFE, nota-se uma ligeira melhoria com a utilização do PSS-TMFE, especialmente para a amostra mais contaminada, onde com o PLL/PSS-TMFE apenas se determinaram cobre e chumbo, em vez de cobre, chumbo e cádmio como quando usado o PSS-TMFE. É de salientar, que nas secções 7.1.3 e 7.3 já se tinha demonstrado que a metodologia PLL/PSS-TMFE não era tão sensível ao chumbo como a PSS-TMFE, mas em termos de capacidade contra substâncias tensioactivas o eléctrodo PLL/PSS-TMFE mostrou ser um pouco mais eficiente, para a concentração superficial de filme usadas, que a metodologia PSS-TMFE. As diferenças observadas para estes dois eléctrodos poderão ter a ver com o facto de haver um efeito de matriz, especialmente para o pico de cobre. Na amostra CC não há diferenças significativas entre os dois eléctrodos, apenas a intensidade dos picos dos metais foram inferiores com o PLL/PSS-TMFE, o que já era de esperar considerando que a sensibilidade a metais vestigiais deste eléctrodo é inferior à obtida com o PSS-TMFE. Na amostra ESP, o eléctrodo PLL/PSS-TMFE só não funcionou para o cádmio, talvez devido a problemas de sensibilidade já que se está a trabalhar na ordem dos nanomolar. Curiosamente, para o Cu as sensibilidades foram muito semelhantes para os dois eléctrodos o que pode indicar uma diferente apetência do

revestimento de PLL/PSS pelo Cu dependendo da matriz. Adicionalmente, sabe-se que poder haver a formação de complexos de PLL-Cu(I), tal como descrito por outros autores (Moreira and Fogg, 1990). O próprio deslocamento do pico de Cu para potenciais mais negativos corrobora uma eventual interacção PLL-Cu.

Apesar da sensibilidade ao chumbo ser ligeiramente inferior com o PLL/PSS-TMFE relativamente ao TMFE convencional, como visto na secção 7.1.3, os resultados obtidos com o PLL/PSS-TMFE foram consideravelmente melhores do que com o TMFE usual e aproximaram-se bastante dos resultados obtidos com o PSS-TMFE, mostrando que este eléctrodo apesar de ter uma baixa sensibilidade a metais vestigiais, comporta-se eficientemente a eliminar substâncias tensioactivas. Talvez estas capacidades do PLL/PSS-TMFE se venham a revelar em amostras de concentração de metais mais elevadas.

Os valores de concentração determinados para cada metal nas duas amostras utilizando as três metodologias encontram-se descritos na tabela 8.4.

Tabela 8.4. Determinações ASV-SW em amostras de águas estuarinas cont aminadas (amostra CC e ESP) usando o TMFE sem revestimento, o PSS-TMFE e o PLL/PSS-TMFE. Ver fig. 8.4 para outras condições experimentais.

	Amostra CC (nM)			Amostra ESP (nM)		
	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
TMFE	2,69 ± 0,09	3,75 ± 0,08	nd	nd	nd	nd
PSS-TMFE	2,77 ± 0,05	3,83 ± 0,05	1,62 ± 0,05	2,59 ± 0,06	1,44 ± 0,02	0,65 ± 0,02
PLL/PSS-TMFE	2,65 ± 0,03	3,84 ± 0,04	1,53 ± 0,05	2,65 ± 0,07	1,53 ± 0,05	nd

nd: não detectado

Para avaliar se haviam diferenças significativas entre os valores de concentração de metais vestigiais obtidos com os três métodos utilizados, aplicou-se mais uma vez o teste *t* de *Student* ($\alpha = 0,05$; bilateral) (Miller and Miller, 2000), verificando-se para os três metais que os valores de concentração não eram significativamente diferentes, com um grau de confiança de 95%.

Estes resultados mostram que os eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com PSS e com PLL/PSS podem ser aplicados com sucesso na determinação de metais vestigiais em amostras com quantidades relativamente elevadas em DOC, onde o eléctrodo sem revestimento falhou. Isto é especialmente verdade para a amostra ESP (10 ppm de DOC) onde o TMFE ficou completamente bloqueado.

8.3. Apontamentos finais

A voltametria de redissolução anódica com eléctrodos de filme fino de mercúrio preparados *ex-situ* em soluções de tiocianato, a pH moderado, é uma metodologia muito sensível e reproduzível para a determinação de quantidades vestigiais totais de chumbo e de cobre em amostras de água do mar, comparando com o eléctrodo de gota suspensa de mercúrio e é de recomendar o seu uso relativamente às metodologias para eléctrodos de filme de mercúrio, quer sejam na abordagem *in-situ* ou *ex-situ*, apresentadas por outros autores (cf. tabela 2.1).

Por outro lado, caso se pretenda determinar metais vestigiais em amostras contendo teores moderados de matéria orgânica, ou seja, de substâncias tensioactivas responsáveis pelo bloqueio de eléctrodos de mercúrio convencionais então, a voltametria de redissolução anódica com eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com polímeros iónicos constitui uma metodologia especialmente adequada.

A determinação de metais vestigiais, em amostras reais de características distintas, com eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com o PSS, preparados *ex-situ*, permitiu demonstrar o excelente desempenho destes eléctrodos em termos de sensibilidade e de reprodutibilidade comparativamente com os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais. Mais ainda, em amostras contaminadas com matéria orgânica, as metodologias PSS-TMFE e PLL/PSS-TMFE mostraram ser mais eficientes contra substâncias tensioactivas na determinação de quantidades lábeis de metais pesados que os eléctrodos de filme fino de mercúrio convencionais, possibilitando, desse modo, a detecção de um maior número de metais vestigiais, mesmo encontrando-se em quantidades ultra-vestigiais. Assim sendo, poderá ser possível realizar com maior

Formatted

Formatted

Formatted

sucesso estudos de especiação por aplicação dos eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com PSS e com PLL/PSS.

Deleted: ¶

A sensibilidade analítica da metodologia PLL/PSS-TMFE, muito próxima da obtida com os eléctrodos de filme fino de mercúrio usuais, é compensada pelo facto do revestimento polimérico conseguir repelir/excluir substâncias que bloqueiam os eléctrodos quando estes não se encontram protegidos. Assim sendo, na análise de metais em quantidades ultra-vestigiais recomenda-se o uso do PSS-TMFE que também se comportou muito bem a eliminar tensioactivos. No entanto, caso a amostra contenha quantidades superiores de metais e de DOC/tensioactivos como pode acontecer em águas intersticiais de sedimentos, será preferível usar o PLL/PSS com revestimento de $109,2 \text{ nmol mm}^{-2}$.

8.4. Referências

Moreira, J. C., Fogg, A. G., *Modification of electrodes with adsorbed polyamino acids. Part 2. Adsorptive stripping voltammetry determination of Hexacyanoferrate(III) at a HMDE in the presence of an adsorbed layer of copper modified Poly-L-lysine*, Analyst, 115 (1990) 1565.

9. Considerações finais

Os resultados apresentados no presente trabalho constituem uma contribuição para o conhecimento da voltametria de redissolução anódica, tendo em vista a sua utilização para a determinação de metais pesados, acoplada à utilização de eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos em meio de tiocianato e de eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com polímeros iónicos.

A utilização de eléctrodos de filme de mercúrio, em vez do eléctrodo clássico de gota suspensa de mercúrio, veio minimizar o uso de mercúrio, pois o filme de mercúrio é feito a partir de uma solução acídica de mercúrio e, por sua vez, a remoção desse filme é feita numa solução de electrólito. Não há recurso ao uso de mercúrio metálico e o contacto do utilizador com o Hg^0 é mínimo.

No que diz respeito às características do filme fino de mercúrio (2 nm de espessura) produzido *in-situ* na presença de ião tiocianato (5 mM), os melhores resultados foram obtidos a valores de pH moderados e com concentrações de mercúrio relativamente baixas (*i.e.*, pH 3,4 e concentração de Hg(II) 0,03 mM), para depósitos produzidos a potenciais de deposição bastante negativos (-1,3 V) e tempos de deposição relativamente curtos (60 s). Por aplicação destas condições, preparam-se filmes finos homogéneos e reproduzíveis na superfície do carbono vítreo polido manualmente (e moderadamente rugoso: ~ 10% de rugosidade) e activado electroquimicamente. Além disso, com um procedimento de limpeza efectuado antes de cada leitura a + 0,6 V durante 15 s garante-se que todo o mercúrio é removido da superfície do carbono vítreo. Para as determinações ASV-SW de chumbo(II) com eléctrodos de filme fino de mercúrio devem-se usar as seguintes condições, de modo a obter resultados sensíveis e reproduzíveis: E_{dep} de -1,3 V e pH de 3,4.

No entanto, se o objectivo das determinações analíticas com eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* for, não só a determinação de chumbo como também a de cobre, então a concentração de tiocianato de 5,0 mM tem que ser re-otimizada para 0,05 mM. Deste modo, é possível determinar com sucesso cobre(II) e chumbo(II), em simultâneo, em água do mar sem que o pico de cobre mascare o de chumbo.

Para além da produção de filmes finos de mercúrio através da abordagem *in-situ* é, também, possível preparar, utilizando as mesmas condições de filme de mercúrio, eléctrodos finos de filme de mercúrio *ex-situ* na presença do ião tiocianato (5 mM) bastante estáveis e reprodutíveis. Esta abordagem, que é uma inovação, permite a determinação de metais pesados em níveis ultra-vestigiais em amostras reais sem alterar os equilíbrios químicos, possibilitando dessa forma realizar estudos de especiação, desde que não haja evidência de bloqueamento por tensioactivos.

No que diz respeito aos eléctrodos de filme de mercúrio quimicamente modificados com polímeros iónicos, a sua utilização apareceu na ânsia de se conseguir eliminar os efeitos de bloqueio dos eléctrodos de mercúrio provocados pela presença de substâncias tensioactivas, presentes em determinadas amostras reais. De facto, os revestimentos poliméricos usados no presente trabalho na modificação do TMFE, PSS e PLL/PSS, foram experimentados pela primeira vez na determinação de metais vestigiais. Estes revestimentos mostraram ser bastante eficientes contra o bloqueio de vários tensioactivos, à excepção da hiamina para o PSS e para a PLL/PSS com concentrações molares superficiais do filme de 23,4 e 54,6 nmol mm⁻², respectivamente. Para um revestimento mais espesso de PLL/PSS (109,2 nmol mm⁻²) já é possível eliminar na totalidade a influência da hiamina.

As potencialidades da utilização de eléctrodos de filme fino de mercúrio, produzidos *ex-situ*, quimicamente modificados com os filmes poliméricos PSS e PLL/PSS foram mostradas separadamente.

Os filmes de PSS que se formam na superfície do carbono vítreo são bastante estáveis física e mecanicamente proporcionando desse modo a protecção do filme fino de mercúrio que se forma por baixo da camada de PSS. A utilização de um revestimento de PSS no carbono vítreo melhora não só a formação do filme fino de mercúrio, levando a grandes quantidades de mercúrio depositadas, como também a sensibilidade ao chumbo e a repetibilidade e reprodutibilidade das determinações ASV.

Os revestimentos de PSS apresentam uma estrutura bastante livre e esponjosa e são mecanicamente estáveis e insolúveis em solução aquosa de força iónica relativamente elevada. Por essa razão, filmes de PSS mais finos que cerca de 10 µm não apresentam restrições de difusão ao chumbo e, por isso, o filme é capaz de pré-concentrar cations devido a interacções electrostáticas, nomeadamente por um

mecanismo de troca iónica. Para filmes de PSS com $70,2 \text{ nmol mm}^{-2}$ (espessura $18 \text{ }\mu\text{m}$) o peso molecular de limite de exclusão, L_{excl} , pode ser estimado em cerca de 190.

A morfologia dos revestimentos de PSS facilita o transporte catiónico até à superfície do eléctrodo e, por outro lado, proporciona interacções mais eficientes dos catiões com os grupos sulfónicos imobilizados no polímero. De facto, com o eléctrodo de filme de mercúrio revestido com o PSS houve um aumento significativo na sensibilidade das determinações ASV de Pb(II), comparativamente com o eléctrodos de filme fino de mercúrio convencional (82 %) e com os eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com o polímero aniónico comercial mais usado, o Nafion (43-49 %).

Os estudos realizados com a combinação de dois polímeros de cargas opostas, PSS e PLL, usados para modificar os eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *ex-situ*, mostraram que os revestimentos de PLL/PSS apresentam uma estrutura tridimensional com alguns buracos de grande dimensão, comparativamente aos depósitos de PSS, e com uma percentagem relativamente elevada de área superficial aparentemente pouco porosa. A sua utilização para modificar eléctrodos de filme de mercúrio não trás qualquer vantagem em termos de sensibilidade analítica, comparando com os eléctrodos de filme de mercúrio convencionais. Por sua vez, as camadas de PLL/PSS são selectivas à carga e são também a tamanho molecular. Para filmes de PLL/PSS com $54,6 \text{ nmol mm}^{-2}$ o peso molecular de limite de exclusão é de cerca de 212.

Deleted: Este tipo de morfologia facilita o transporte catiónico através da superfície do eléctrodo, não colocando por esse motivo problemas de difusão. Contudo,

Deleted: a

Deleted: perme-selectivos por

Por fim, aplicaram-se os eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com PSS e com PLL/PSS para a determinação ASV-SW de metais em quantidades ultra-vestigiais em amostras estuarinas. Estes eléctrodos mostraram ser bastante eficientes na detecção dos metais vestigiais, especialmente nas amostras contendo níveis moderados de matéria orgânica, onde os eléctrodos de filme fino de mercúrio falharam, devido a bloqueio.

Ao começar um determinado trabalho estabelecem-se objectivos. Quando esses objectivos são atingidos dá-se por terminado esse trabalho. Porém, esta finalização não significa que nada mais há a fazer, mas sim que a experiência sobre o assunto em estudo

aumentou, novas ideias surgiram e, por isso, a vontade de continuar e de as colocar em prática é muita... Assim sendo, não podia deixar de “levantar o véu” sobre algumas ideias possíveis de concretização, que estão no seguimento dos eléctrodos quimicamente modificados desenvolvidos no presente trabalho, e que vão ter que ficar temporariamente em repouso até que alguém se disponha a continuar a contribuir para o desenvolvimento da ciência nesta área da electroanálise.

- Estudo da capacidade de incorporação de outros metais vestigiais para além do Pb, tais como o Cu, o Cd e o Zn nos filmes poliméricos de PSS e de PLL/PSS;

- Utilização da voltametria de redissolução anódica (ASV) como método voltamétrico para a determinação da correlação entre a fracção de metal tóxica ou biodisponível e a fracção electroquimicamente lábil. Nesta perspectiva, usava-se a ASV como ferramenta de especiação. Assim sendo, tinha que se avaliar a capacidade de especiação química dos eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com o PSS e com o PLL/PSS, relativamente às formas físico-químicas de metais pesados normalmente presentes em águas naturais. Seguidamente, testava-se a aplicabilidade destes eléctrodos quimicamente modificados, na determinação de metais vestigiais, nomeadamente Cu, Pb, Cd e Zn, na avaliação da sua labilidade e especiação;

- Desenvolvimento de eléctrodos quimicamente modificados com PSS e PLL-PSS incorporando agentes químicos selectivos. O eléctrodo de base seria o de carbono vítreo ou o de platina. Podia-se também avaliar a capacidade destes eléctrodos na eliminação de efeitos de material tensioactivo e as potencialidades de exclusão molecular das membranas poliméricas preparadas;

- Desenvolvimento de eléctrodos quimicamente modificados com PSS e/ou PLL/PSS para verificar as potencialidades de exclusão molecular destas membranas poliméricas aos sulfuretos. Seguidamente, testava-se a aplicabilidade destes eléctrodos quimicamente modificados para a determinação de metais pesados em amostras reais contendo níveis moderados de sulfuretos;

- Utilização de microeléctrodos quimicamente modificados com PSS e PLL/PSS como sensores.

Tabela 2.1. Condições experimentais usadas na formação de eléctrodos de filme de mercúrio ^a

Tipo de MFE	E_{dHg} (V)	t_{dHg} (min.)	Electrólito	$[\text{Hg}^{2+}]$ (mM)	Espessura filme ^b	Q_{Hg} ^b (? C)	Agitação ^c (r.p.m.)	Referência
<i>in-situ</i>	-1,0	3	Tampão acetato (pH 4,5)	0,025	----	----	RDE; 1500	Frenzel, 1993
<i>in-situ</i>	-0,7 a -2,0	-0,5 a -10	Tampão acetato (pH 5,6)	0,03	----	----	RDE; 1500	Fischer and van den Berg, 1999
<i>in-situ</i> <i>ex-situ</i>	-1,0	$\frac{2}{5}$	HNO ₃ 30 mM	$\frac{0,1}{1}$	$\frac{9 \text{ nm}}{\text{----}}$	$\frac{90}{\text{----}}$	BM	Wu, 1994
<i>in-situ</i> <i>ex-situ</i>	-1,0 -0,9	5 5	Tampão acetato e HCl 0,1 M HCl 0,1 M	0,01 0,15	----	----	----	Daniele <i>et. al.</i> , 1997 Chow <i>et. al.</i> , 1996
<i>in-situ</i>	-0,5 a -1,2	3	HNO ₃ 0,1 M; KSCN 0,1 M	0,03	----	20,4	RDE; 3000	Stulikova, 1973
<i>in-situ</i> <i>ex-situ</i>	-1,0	5	KCl 0,02 M	0,04	----	----	RDE	Batley and Florence, 1974
<i>ex-situ</i> <i>in-situ</i>	-1,3 -0,7	2,5 5	HNO ₃ 0,1 M KNO ₃ 0,1 M	1 0,0002	----	----	RDE; 3000 RDE; 2000	Pedrero <i>et. al.</i> , 1994 Florence, 1970
<i>in-situ</i>	-0,7	1	KSCN 0,1 M	0,001	----	----	RDE; 3000	Stulikova and Vidra, 1973
<i>in-situ</i>	-2,0	2	NH ₄ NO ₃ 0,25 M e NH ₃	0,37	----	----	RDE; 1000	Diederich <i>et. al.</i> , 1994
<i>ex-situ</i>	-0,65	15	KCl 0,1 M	0,05	----	----	RDE; 5000	Donat <i>et. al.</i> , 1994
<i>in-situ</i> <i>in-situ</i> <i>ex-situ</i>	-0,8 a -1,3 -1,0 -0,4	1 2	KNO ₃ 0,1 M HNO ₃ 0,01 M HNO ₃ 0,1 M	0,12 0,8	----	----	RDE; 1600 ----	Wang and Greene, 1982 Nolan and Kounaves, 1999
<i>ex-situ</i>	-1,0	5	HCl 0,1 M	1	0,33 ? m	----	RDE; 1000	Wojciechowski and Balcerzak, 1990
<i>in-situ</i>	-1,0	2	Tampão acetato (pH 4,5)	0,59	----	----	RDE; 1600	Wojciechowski and Balcerzak, 1991
<i>in-situ</i> <i>in-situ</i>	-1,0 -0,9	2,5 5	Amostra Amostra	0,01 0,04	----	----	RDE; 1200 RDE; 2700	Bond and Reust, 1984 Lund and Onshus, 1976
<i>in-situ</i>	-0,9	10	Amostra	0,04	----	----	RDE; 4200	Lund and Salberg, 1975
<i>in-situ</i>	-1,0	3	Tampão acetato (pH 4,5)	0,2	----	----	----	Golimowski <i>et. al.</i> , 1979

^a E_{dHg} é o potencial de formação do filme de mercúrio, t_{dHg} o tempo de deposição na formação do filme e Q_{Hg} é a carga eléctrica relativa à deposição do mercúrio; ^b a espessura do filme e Q_{Hg} são parâmetros experimentais que se podem controlar, mas normalmente não são usados pelos investigadores; ^c a agitação pode ser feita com o eléctrodo de disco rotativo (RDE) ou com barra magnética (BM) e r.p.m. é o número de rotações por minuto.

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Formatted

Tabela 3.2. Resultados de alguns estudos e aplicações usando eléctrodos quimicamente modificados com Nafion⁹

Metal	Aplicação	Estudos	Resultados	Referência
Cu Pb	Sangue Suor Urina Soro	- Estabilidade mecânica do Nafion	- Possibilidade de se poder usar o mesmo revestimento polimérico ao longo de um dia de trabalho - Possibilidade de renovar o filme de mercúrio sem remover o revestimento de Nafion	Hoyer and Florence, 1987
Cu Pb Cd	Urina	- Microscopia óptica dos filmes de Nafion - Efeitos da quantidade de Nafion nos picos ASV e no valor de potencial de pico - Capacidade anti-bloqueio a tensioactivos - Capacidade de pré-concentração	- Filme uniforme e compacto (registo visual) - Boa estabilidade mecânica do filme polimérico - Melhoria do sinal analítico para filmes de Nafion finos e médios, mas há uma aproximação dos resultados obtidos com o MFE convencional para os filmes espessos - Pouca eficiência do Nafion para a exclusão de tensioactivos carregados positivamente e tensioactivos não iónicos na determinação de metais pesados em amostras reais - Acumulação de 5% dos metais pelo mecanismo de troca iónica	Hoyer <i>et. al</i> , 1987
Cu Pb Cd	Lama Águas residuais Solo	- Capacidade anti-bloqueio a tensioactivos	- Elimina o efeito de muitos tensioactivos - Melhora a sensibilidade aos metais em estudo em relação ao MFE convencional	Vanickova <i>et. al</i> , 1994
Zn, Cd Pb, Cu	Água do rio Efluente indust.	- Capacidade anti-bloqueio a tensioactivos	- Eficiência a eliminar tensioactivos	Brett and Fungaro, 2000a
Cu, Pb Cd	Produtos alimentares	- Capacidade anti-bloqueio a tensioactivos	- Excelente efeito de barreira contra tensioactivos	Buckova <i>et. al</i> , 1996
Pb	Análise de águas	- Especiação	- A camada aniónica do Nafion não é adequada para estudos de especiação porque é vista como um potencial participante activo em reacções que levam à resposta do eléctrodo	Dam and Schoroder, 1996
Cu	Cerveja	-----	- Eficiente para determinações de Cu em meios com matrizes muito complexas	Agra-Gutiérrez <i>et. al</i> , 1999
Cu	Águas do rio	- Especiação	- Possibilita a determinação de uma forma eficaz do Cu lábil em amostras de águas do rio	Labuda <i>et. al</i> , 1994

⁹ São raros os trabalhos que indicam as espessuras do Nafion assim como a carga de mercúrio (Q_{Hg})

Tabela 3.2. Continuação

Metal	Aplicação	Estudos	Resultados	Referência
Cu Pb	Águas naturais Efluentes	- Microscópicos dos filmes de Nafion em várias regiões do eléctrodo	- Formação de um filme de mercúrio mais homogéneo na região central do eléctrodo com gotas pequenas e na região limite do eléctrodo formam-se gotas maiores - Reduz efeitos de interferentes presentes em matrizes complexas	Matysik <i>et. al</i> , 1997
Cd	Águas residuais	- Capacidade anti-bloqueio a tensioactivos	- Menor decréscimo dos picos de Cd com o eléctrodo revestido comparando com o MFE sem revestimento	Brett <i>et. al</i> , 1996
Pb Cd	Águas de esgotos	- Capacidade anti-bloqueio a tensioactivos	- Decréscimo dos picos de Pb e de Cd com o Nafion em relação ao MFE convencional - Eficiência contra os tensioactivos usados à excepção do Triton X-100	Dam <i>et. al</i> , 1995
Zn Cu Pb Cd	Águas de rio Águas de escoamento	- Especificação - Toxicidade	- Aproximação dos resultados aos obtidos nos bio-ensaios - Difusão dos metais através da membrana de Nafion idêntica à difusão que ocorre através da membrana dos microorganismos	Morrison and Florence, 1988
Pb	Águas naturais	- Complexação da matéria húmica com o Pb	- Minimizou bastante a adsorção da matéria húmica no eléctrodo - Resultados pouco claros quanto à labilidade do complexo ác. húmicos-Pb em contraste com os resultados obtidos com o MFE convencional que mostrou que o complexo era lábil	Capelo <i>et. al</i> , 1995
Cu Pb Cd	Águas naturais	- Especificação	- Repulsão na superfície do eléctrodo de complexos carregados negativamente	Morrison and Florence, 1989
Cu Pb	Efluentes industriais	- Capacidade anti-bloqueio a tensioactivos - Reprodutibilidade - Efeito de pH	- Eficiência contra alguns tensioactivos à excepção do Triton X-100 e da albumina - Valores de desvio padrão relativo (RSD) elevados (7 - 8 %) - Resultados melhores a pH < 7, pois em meio alcalino formam-se hidróxidos insolúveis	Dalangin and Gunasingham, 1994
Cu Pb	Efluentes industriais	- Sensibilidade - Capacidade anti-bloqueio a tensioactivos	- Não há uma redução significativa da resposta do eléctrodo - Permite a determinação de fracções lábeis de metais pesados na presença de tensioactivos	Brett <i>et. al</i> , 1999

Tabela 4.4. Condições experimentais utilizadas nas experiências de otimização e nas aplicações analíticas com eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos *in-situ* ou *ex-situ* na presença de tiocianato.

Experiências	Tipo de filme	[SCN ⁻] (mM)	[Hg ²⁺] (mM)	[Pb ²⁺] 10 ⁻⁸ M	Filme		Leitura		E_{in} (V)	E_f (V)	Parâmetros SW ou DP		
					E_{dHg} (V)	t_{dHg} (min)	E_{ac} (V)	t_{ac} (min.)			f (Hz)	a (mV)	ν (mV s ⁻¹)
Estudos de otimização	<i>in-situ</i>	0,05 - 5	0,03 - 0,12	3 - 30	-0,5 - (-2,0)	1-5	-----	-----	-1,3	+0,6	50	25	200
	<i>ex-situ</i>	5	0,03	3	-1,3	1	-0,8	1	-0,8	0 ^a	50	25	200
Aplicação em água do mar	<i>ex-situ</i>	5	0,03	-----	-1,3	1	-0,8	5	-0,8	0 ^a	-----	25	10
Aplicação NASS-5 ^b	<i>in-situ</i>	0,05 - 5	0,03	-----	-1,3	5	-----	-----	-1,3	+0,6	50	25	200

^acomo prevenção da redissolução do filme de mercúrio; ^bNASS-5: National Research Council, Canada

Tabela 4.5. Condições experimentais utilizadas nas experiências de otimização e nas aplicações analíticas com eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados.

Experiências	Tipo de eléctrodo	Leitura		E_{in} (V)	E_f (V)	Parâmetros SW		
		E_{ac} (V)	t_{ac} (s)			f (Hz)	a (mV)	ν (mV s ⁻¹)
Estudos de otimização	TMFE PSS-TMFE	-0,8	20	-0,8	-0,15 ^c	50	25	200
Aplicação em águas estuarinas ^a	TMFE PSS-TMFE		180					
Aplicação em água do mar	TMFE PSS-TMFE		240					
Aplicação NASS-5	PSS-TMFE		180					
Aplicação em águas estuarinas ^b	TMFE PSS-TMFE PLL/PSS-TMFE		180					

^acom salinidade variada; ^bcom níveis moderados de matéria orgânica; ^ccomo prevenção da redissolução do filme de mercúrio

Anexo I – Definição de parâmetros estatísticos

Os cálculos de determinação dos seguintes parâmetros estatísticos foram realizados tendo como base o livro de estatística de Miller and Miller²⁵.

? Determinação do erro associado ao valor de X pretendido quando usado o método de adição de padrão

$$S_{XE} = \frac{S_{y/x}}{b} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2}$$

? Determinação da variância inter-amostras (σ_o^2) dada como uma estimativa da repetibilidade

$$\sigma_o^2 = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 / h(n-1)$$

h = nº de graus de liberdade ($h = 5$)

n = nº de determinações realizadas ($n = 36$)

\bar{x}_i = média do valor de $I_{p(Pb)}$ em cada conjunto de experiências

? Determinação da variância entre-amostras (σ_i^2) dada como uma estimativa da reprodutibilidade

$$\sigma_i^2 = n \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 / (h-1)$$

\bar{x} = média final de todos os valores de $I_{p(Pb)}$ obtidos

²⁵ Miller, J. C., Miller, J. N., *Statistics for Analytical Chemistry*, 1993, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 3rd Edition, Great Britain, Cap. 3.

? **Determinação da mediana**

Para a determinação deste parâmetro estatístico colocam-se todos os valores de $I_{p(Pb)}$ obtidos nos 6 conjuntos de experiências (num total de 36) por ordem crescente, atribuindo a cada valor uma numeração, N, de 1 a 36. Então, a mediana será o valor médio entre o valor obtido para N= 18 e N= 19.

? **Determinação da amplitude**

Após colocados os valores por ordem crescente para o cálculo da mediana, a amplitude determina-se pela diferença entre ao valor de $I_{p(Pb)}$ maior (N= 36) e o menor (N= 1).

Anexo II - Condições experimentais adequadas para formação do filme de mercúrio em eléctrodos de filme fino de mercúrio produzidos em meio de tiocianato e em eléctrodos de filme fino de mercúrio quimicamente modificados com polímeros iónicos.

TMFE	Polímero iónico	Conc. molar superf. filme (nmol mm ⁻²)	[Hg ²⁺] (mM)	q_{Hg} (?C mm ⁻²)	[SCN ⁻] (mM)	pH	E_{dHg} (V)	t_{dHg} (s)	Limpeza		Remoção ¹ do Hg ⁰		
									E_{cond} (V)	t_{cond} (s)	Electrólito	E_{in} (V)	E_{fi} (V)
<i>in-situ</i>	-----	-----	0,03	11,0	5,0	3,4 ³	-1,3	60	+ 0,6	15	-----		
<i>ex-situ</i>					0,05 ²						NH ₄ SCN 5 mM	0	0,6
<i>ex-situ</i>					5,0				+ 0,4	15			
<i>ex-situ</i>	PSS	23,4	0,12	7,4	-----	1,9 ⁴		20			NaCl 0,5 M		
	PLL/PSS	(31,2: 23,4)		6,4									

¹ No final das experiências

² Para a determinação simultânea de cobre e chumbo

³ Por adição de tampão acetato 0,01 M

⁴ Por adição de HNO₃ 0,1 M